

安徽理工大学

硕士学位论文

北京市石景山区大气中有机卤素污染物的研究

姓名：李淑珍

申请学位级别：硕士

专业：环境工程

指导教师：胡友彪

20090601

摘 要

有机卤素污染物(含有 Cl, Br 或 I 的有机化合物)具有突出的“三致”作用(致癌、致突变、致畸形)和环境持久性、生物蓄积性,对人类健康危害极大,是世界各国重点控制的污染物。本研究提出利用中子活化分析(NAA)和气相色谱(GC)分析相结合的方法,对北京市石景山区大气颗粒物和气态样品中的有机卤素污染物进行分析研究,旨在了解该地区大气环境中有机卤素污染物的分布及来源情况,为我国实施有机卤素污染物控制策略、制定相关法规条例,为建立有机卤素污染物模型深入进行环境科学研究提供有效数据。本文将中子活化分析和气相色谱相结合的方法用于北京大气环境中有机卤素污染物的研究,测定大气颗粒物和气态中有机卤素的元素总量和种态,讨论了气象因素以及地域环境特征对有机卤素污染物的影响,研究了有机卤素污染物在大气环境中的分布,揭示了我国大气中有有机氯溴碘的相关性,分析了石景山区有机卤素污染物的来源。

本文建立了利用中子活化分析(NAA)和气相色谱(GC)相结合,分析大气颗粒物和气态中有机卤素污染物的方法。NAA 检测限为: Cl: 50ng, Br: 8ng, I: 3.5ng; 本方法对 OCPs 和 PCBs 的回收率分布为 63.0%~123.0%和 60.5%~131.5%,符合美国 EPA 关于有机氯农药分析的回收率在 100%±40%范围内的要求。标准相对偏差分别为 7.3%~24.2%和 4.4%~25.6%。

实验证明本研究所建立的分析方法准确可靠,分析结果表明采样期间大气中大部分有机卤素污染物是酸溶性或酸不稳定性化合物,而且大气中主要的有机卤素污染物为有机氯化物;冬季供暖燃料的燃烧是有机溴、碘化合物的主要来源。采样期间大气中有机氯农药六六六和滴滴涕存在新的输入,说明周边地区还存在使用林丹和三氯杀螨醇的情况。而大气气态多氯联苯(PCBs)含量高于颗粒态 PCBs 的含量,PCBs 异构体的组成以三氯、四氯、五氯等低氯代产物为主,由于我国生产的 PCBs,主要以三氯联苯、五氯联苯为主,且主要用作变压器油,由此说明大气中 PCBs 污染主要来源于变压器油的泄漏。另外,大气中有机卤素污染物的浓度受时间温度等其他因素的影响,其来源还有待进一步研究。

关键词: 有机卤素污染物; 中子活化分析(NAA); 气相色谱; 有机氯农药(OCPs); 多氯联苯(PCBs); 北京石景山区

Abstract

Due to their carcinogenicity, mutagenicity and teratogenicity, as well as persistence and bioaccumulation, some organohalogens have gained utmost attention as contaminants of threat to human health. In this study, neutron activation analysis (NAA) and gas chromatography (GC) have been used to study organohalogens in air of gas and particles phase in Shijingshan District, Beijing, in order to get the distribution and sources of organohalogens in the atmosphere, and support data to establish the related controlling steps and rules and to set up organohalogens models for further developments. It is analysis for organohalogens in Beijing atmosphere by NAA combined with GC, which determined the extractable organohalogens bulk and species. Effects by related climate factor were discussed. It discovered clear correlations between EOCl, EOBr and EOI in air in Beijing, China.

The method of NAA and GC for determination for organohalogens in gas and particle phase has been established. The NAA detection limits were 50ng, 8ng and 3.5ng for Cl, Br and I, respectively. The recoveries of OCPs and PCBs by GC were from 63.0%~123.0% and from 60.5%~131.5%, which met the requirements of OCPs analysis by EPA (recovery range: 100%±40%). The relative standard deviations (RSD) of them were from 7.3%~24.2% and from 4.4%~25.6%.

The method of NAA and GC for determination of EOX and EPOX in air has been proved credible by experiments. The analysis results show that major fractions of EOX in air is an acid-labile or acid-soluble fraction during the sampling period, and the most of EOX is EOCl; The main source of EOBr (EOI) is the burning of heating fuel in Winter. The results might indicate that there are new inputs of HCH and DDT in air in Beijing. This implied that there are the additional usage of lindane and dicofol in recent years. The mean concentration of PCBs in gas phase is higher than it in particulate phase. C₁₃₋₅-CBs are the most abundant isomers in polluted air. Because the products of PCBs in our country are mainly C₁₃-CBs, C₁₅-CBs, and most of them are used as transformer oil. It suggests that PCBs in air mainly originate from the leakage of transformer oil. In addition, the concentrations of EOX/EPOX in air are observably influenced by time, temperature and so on. So the resources of EOX/EPOX need to be studied furtherly.

KeyWords : Organohalogenes; Neutron activation analysis (NAA); Gas chromatography (GC); Organochlorine pesticides (OCPs); Polychlorinated biphenyls (PCBs); Shijingshan Districts, Beijing

图表清单

表 1. PCBs 的中文名称及对应的英文缩写	7
图 1 (n, γ)核反应示意图.....	21
表 2 卤素核素的核性质 ^[62]	22
表 3 大气样品中有机氯农药测定方法的回收率和相对标准偏差	27
表 4 大气样品中多氯联苯测定方法的回收率和相对标准偏差	28
表 5 大气颗粒物和气态中 EOX 的月浓度平均值(ng/m^3).....	32
图 2 大气颗粒物样品中 EOX 的含量分布	33
图 3 大气气态样品中 EOX 的含量分布.....	33
图 4 颗粒物和气态样品中 EOCl 关系	34
图 5 颗粒物和气态样品中 EOBr 关系.....	34
图 6 颗粒物和气态样品中 EOI 关系.....	35
图 7 颗粒物和气态样品中 EOCl 与 EOBr 的关系.....	35
图 8 颗粒物和气态样品中 EOCl 与 EOI 的关系	36
图 9 颗粒物和气态样品中 EOBr 和 EOI 关系	36
表 6 大气颗粒物和气态中 EPOX 的月浓度平均值(ng/m^3).....	37
图 10 大气颗粒物样品中 EPOX 的含量分布.....	37
图 11 大气气态样品中 EPOX 的含量分布	38
图 12 颗粒物和气态样品中 EPOCl 关系.....	38
图 13 颗粒物和气态样品中 EOBr 关系.....	39
图 14 颗粒物和气态样品中 EOI 关系.....	39
图 15 颗粒物和气态样品中 EPOCl 和 EPOBr 关系	39
图 16 颗粒物和气态样品中 EPOCl 与 EPOI 的关系.....	40
图 17 颗粒物和气态样品中 EPOBr 与 EPOI 的关系.....	40
图 18 颗粒物和气态样品中 EPOCl 浓度.....	41
图 19 颗粒物和气态样品中 EPOBr 浓度.....	41
图 20 颗粒物和气态样品中 EPOI 浓度	42
图 21 颗粒物和气态样品中 EOCl 与 EPOCl 的关系.....	43
图 22 颗粒物和气态样品中 EOBr 与 EPOBr 的关系	43
图 23 颗粒物和气态样品中 EOI 与 EPOI 的关系.....	44
表 7 大气颗粒物和气态中有机氯农药的浓度分布	48

表 8 大气颗粒物和气态样品中六六六的浓度 (pg/m ³)	50
图 24 大气颗粒物和气态样品中 HCHs 的浓度与温度的关系.....	51
表 9 大气颗粒物和气态样品中 DDTs 的浓度 (pg/m ³)	52
图 25 大气颗粒物和气态样品中 DDTs 的浓度	52
图 26 大气样品中 PCBs 的浓度.....	55
图 27 气相及颗粒物样品中 PCBs 的浓度.....	56
图 28 大气中各种氯代 PCBs 的浓度分布.....	56

独创性声明

本人声明所呈交的学位论文是本人在导师指导下进行的研究工作及取得的研究成果。据我所知，除了文中特别加以标注和致谢的地方以外，论文中不包含其他人已经发表或撰写过的研究成果，也不包含为获得安徽理工大学或其他教育机构的学位或证书而使用过的材料。与我一同工作的同志对本研究所做的任何贡献均已在论文中作了明确的说明并表示谢意。

学位论文作者签名：李淑珍 日期：2009年6月10日

学位论文版权使用授权书

本学位论文作者完全了解安徽理工大学有保留、使用学位论文的规定，即：研究生在校攻读学位期间论文工作的知识产权单位属于安徽理工大学。学校有权保留并向国家有关部门或机构送交论文的复印件和磁盘，允许论文被查阅和借阅。本人授权安徽理工大学可以将学位论文的全部或部分内 容编入有关数据库进行检索，可以采用影印、缩印或扫描等复制手段保存、汇编学位论文。（保密的学位论文在解密后适用本授权书）

学位论文作者签名：李淑珍 签字日期：2009年6月10日

导师签名：胡友清 签字日期：2009年6月10日

1 绪论

1.1 课题来源

本项目资金主要来源于国家自然科学基金项目：大气中卤素化合物种态的核分析方法学研究及其在大气污染评估中的应用。

1.2 研究背景

40多年前，美国一位很有远见的生物学家雷切尔·卡逊在她的著作《寂静的春天》里，以生动而严肃的笔触，描写了因过度使用化学药品而导致的环境污染、生态破坏，最终危害人类的健康。通过鸣禽生殖系统的明显损害，展示了 DDT 等农药的致命影响。这本书一问世，就引起了社会民众的恐慌，也遭到了强烈的抨击，同时也引起了各国的高度关注。随着环境科学研究的不断深入，很大程度上证实和支持了蕾切尔·卡逊在《寂静的春天》里所描写的事实和推测。有机物污染及其对人体健康和生态系统的危害也越来越被人们所认识和重视。

持久性有机污染物（Persistent Organic Pollutants，以下简称 POPs）因其具有强烈的三致作用（致癌、致畸、致突变），以及其难降解、易于在生物体内富集等特性，成为世界各国控制的重点^[1]。此类化合物绝大部分是由人工合成的，微生物还缺乏降解它们的酶系，因此，它们在环境中降解速度极慢^[2]，具有持久性。如 DDT 在环境中的半衰期可长达 20 年之久；pH 为 8 的条件下， α -HCH 和 γ -HCH 在环境中的半衰期分别为 26 年和 42 年^[1,3]。此外，它们还具有低水溶性、高亲脂性以及可沿着食物链积累、放大的特性^[4]，因此尽管它们已被禁用了十几到二十几年之久，但其在全球范围的各种环境介质（大气、海洋、沉积物和土壤等）以及动植物组织器官和人体中仍然广泛存在^[5-7]。

持久性有机污染物无论对人类，还是生态系统都有很大的危害性。它们一旦通过各种途径进入生物体后就会在生物体内的脂肪、胚胎和肝脏等器官中积累下来，累积到一定浓度就会对生物体造成伤害。对肝、肾等脏器和神经系统、内分泌系统、生殖系统等有急性和慢性毒性，并具有致癌性、生殖毒性、神经毒性、内分泌干扰特性等^[8]。历史上有多次 POPs 污染引起的重大事件。1968 年，日本九州居民食用了含多氯联苯的米糠油，结果导致有上千人中毒；与日本“米糠油事件”相隔 11 年后的 1979 年，我国台湾省再次上演了类似的悲剧；多氯联苯的残害不仅危害当代，而且还遗害后代，当年深受多氯联苯所害的油症患者虽已亡故，但有关卫生单位已经陆续发现了第二、第三代患者。美国在越战期间使用一种叫“橙剂”

的含有二恶英类的落叶剂，导致当地民众、参战美军及其后代的众多健康问题。据悉，当年在越南服过兵役的美军和当地越南老兵在1970~1980年代大部分人都得了奇怪的病，而且他们的后代都出现了各种不同程度的生理缺陷；1976年7月10日意大利ICMESA化工厂的1,2,3,4-四氯苯加碱水解反应釜突然发生爆炸，发生爆炸而泄露出300 g~130 kg二噁英，导致附近塞韦索镇的家兔、飞鸟和老鼠丧命，许多孩子面颊上出现水疱，700多人被迫搬迁；1999年，比利时布鲁塞尔发生的饲料二噁英污染事件，即所谓的“二噁英鸡污染事件”，波及全球，引起了全球消费者的恐慌，造成巨大的经济损失。并导致了当时的内阁被迫集体辞职。

POPs是一类半衰期长、具有生物蓄积性、能够长距离迁徙并且对人类和生物体具有毒性的有机污染物的统称。尽管极地地区没有 POPs 的显著排放源，但在极地的大气、海水、冰和生物体内都能够检测到 POPs，如滴滴涕、氯丹等^[9,10]。为保护人类健康和环境免受 POPs 的危害，2001年5月在瑞典斯德哥尔摩举行的全权代表会议通过了《关于持久性有机污染物的斯德哥尔摩公约》（以下简称《斯德哥尔摩公约》）。该公约已于2004年5月17日正式生效，并于2004年11月11日在中国生效。首批被《斯德哥尔摩公约》列入全球控制的 POPs 有12种，全部都是有机卤素污染物，其中有九种为有机氯农药。

1.3 环境中的有机卤素污染物

有机卤素污染物是一类与环境有关的含有一个或几个卤素原子（氯、溴、碘）的有机化合物的总称。主要包括有机氯农药（六六六(HCHs)、滴滴涕(DDTs)、六氯苯(HCB)、氯丹(chlordane)、七氯(Heptachlor)等)和它们的代谢产物以及多氯联苯(PCBs)、多溴联苯(PBBs)、多氯联苯醚(PCDEs)、多溴联苯醚(PBDEs)、二噁英(PCDD/Fs)等^[11]。它们是现代合成化学兴起的产物，在能源、合成化工、农药等工业中大量生产。据统计，1929~1976年，全世界 PCBs 的生产量约为61万吨，到1982年，估计全世界 PCBs 的生产量约为110万吨；而1945~1992年全球消耗混合六六六140万吨，其中八十年代消耗4万吨，九十年代消耗2.9万吨^[12]。虽然它们的出现大大满足了人类生产和生活的需要，但是在其生产和使用过程中，有大量进入环境，据估计在1930年到1970年的四十年内，PCBs 流失于环境的数量约为39万吨，其中包括空气中3万吨，水中6万吨，以及废弃物深埋处理约30万吨，这些流失于环境中，至今未分解者估计约为30万吨^[13]。

当前世界各国均十分重视有机卤素污染物的研究，投入大量的人力、物力积极探索其环境行为及其对人体健康的影响，并将其列为环境优先控制和监测的对

象。在我国所列出的 58 种有毒有机化合物中,有机卤素化合物就有 23 种,约占总数的 40%^[14];美国优先监测的 114 种环境有毒有机化合物中,有机卤素化合物占了近 80%,其中有机氯农药及其代谢产物和多氯联苯,二噁英等在有机卤素化合物中又占了近 1/3;在已知的和被怀疑的环境激素中,有机卤素化合物占了相当大的部分:1997 年世界野生动物基金会(WWF)初步筛选的 68 种环境激素中,有机卤素化合物约占 35%^[15]。

大气中的污染物可分为气态污染物和颗粒态污染物。进入大气中的有机卤素污染物一部分以气态形式存在,一部分富集在颗粒物上,尤其易于富集在细颗粒物上。随着细颗粒物进入人体的呼吸道、支气管和肺部,协同颗粒物及其本身含有的有毒有害物质共同作用于人体,引发哮喘、支气管炎、肺部和心血管等疾病,对人体造成较大伤害。环境中主要的几种有毒有机卤素污染物蒸汽压一般都很低,其范围为 $3 \times 10^{-12} - 6.7 \times 10^{-3} \text{ mmHg}$ 。如假设这些有机卤素化合物在大气中以蒸汽状态存在,则其在对流层要达到饱和浓度,约需数万到百万吨以上。同时诸如 DDT、HCH、PCBs、PCDD/Fs 等有机氯污染物,尤其是其含氯原子较多的同系物易于被大气颗粒物所吸附^[11],因此地球大气中的 DDTs、HCHs、PCBs、PCDD/Fs 等有机氯污染物远未达到饱和。这意味着大气是这些有机氯污染物的一个非常大的汇,同时研究也证明了大气也是有机氯污染物在环境中传输的一个主要途径。在北大西洋、墨西哥湾、北太平洋及南北极上空的 DDT、HCH、PCBs 等污染物皆来自远距离的大气传输^[16-18]。在北美和欧洲大多数的 PCBs 也是通过大气传输和沉降产生的^[19,20]。南极大陆距离农业和工业区有万里之遥,青藏高原的南迦巴瓦峰地区的雪山也非农业和工业区,但在南极和高原山颠的雪水中都发现了 DDT、HCH、PCBs 等有机氯污染物,那么毫无疑问,它们全来自大气传输^[21,22]。在研究我国的第二松花江水系中的 PCBs 时也得到了同样的解释^[23]。

1.3.1 有机氯农药

1.3.1.1 简介

有机氯农药是一类对环境构成严重威胁的人工合成环境激素,主要分为以苯为原料和以环戊二烯为原料的两大类。以苯为原料的有机氯农药包括使用最早、应用最广的杀虫剂六六六、滴滴涕和六氯苯,以及六六六的高丙体制品林丹、滴滴涕的类似物甲氧滴滴涕、乙滴滴涕,也包括从滴滴涕结构衍生而来、生产吨位小、品种繁多的杀螨剂,如三氯杀螨砒、三氯杀螨醇、杀螨酯等。另外还包括一些杀菌剂,如五氯硝基苯、百菌清、稻丰宁等。以环戊二烯为原料的有机氯农药包括

作为杀虫剂的氯丹、七氯、艾氏剂、狄氏剂、异狄氏剂、硫丹、碳氯特灵等。此外以松节油为原料的萜烯类杀虫剂、毒杀芬和以萜烯为原料的冰片基氯也属于有机氯农药。

六六六(HCHs 或 BHCs)即六氯环己烷,有 8 种不同的异构体,分别以希腊字母命名,其中的丙体(γ -HCH)纯品即林丹,为商品杀虫剂的主要活性成分。1942 年英国的 R·E·斯莱德和法国的 A·迪皮尔同时发现 HCHs 的杀虫作用,1945 年由英国卜内门化学工业公司首先投产。中国的“六六六可湿性药粉”是由中国农业科学院研究员陈耕陶等仿制,于 1950 年开始生产。HCH 主要用于林业、果疏和拌种用杀虫剂,在许多国家常用在家庭、商业、农业、林业等方面控制病虫害,据估计全球的消费量高达 6×10^6 吨。

滴滴涕(DDTs)为白色或微黄色蜡状固体,一般为粒状或片状物质,主要成分是 p,p' -DDT 和它的异构体 o,p' -DDT,此外还有少量的 DDE(p,p' -DDE, o,p' -DDE)和 DDD(p,p' -DDD, o,p' -DDD),通常 DDTs(或者 Σ DDT)指的是这 6 种化合物的总和。1874 年德国化学家 Zedler 首次合成 DDTs,1938 年瑞士嘉基公司 P. Muller 博士发现其杀虫活性,到 1941 年才开始商业化生产,1946 年首次投入农业应用。中华人民共和国成立后,1950 年建成滴滴涕合成车间。目前除在印度和非洲一些热带国家仍在大规模应用外,多数国家禁止用作农药使用。DDTs 用于防治棉田后期害虫,如棉铃虫、金刚钻、造桥虫等,也用于果树及蔬菜害虫的防治,还可杀灭蚊、蝇、虱等。

六氯苯(hexachlorobenzene, HCB),是一种无色针状固体或粉末,可用于杀死影响农作物根部的真菌,可用作种子的处理剂和防治小麦黑穗病,同时六氯苯也可作为生产五氯酚钠的中间体。

七氯(Heptachlor)是一种非全身的胃和接触性杀虫剂,可以用于控制棉铃虫、白蚁、蚂蚁、蝗虫、小麦切根虫、苍蝇、蚊子、地下害虫、居室害虫和田间害虫。它具有一定的熏蒸作用,因此可用于土壤和种子的处理,或直接用于植物本身。然而由于七氯的危害性,许多国家已经限制或取消了七氯的使用。

氯丹(Chlordane)具有一定的熏蒸作用,用于非身体组织接触和胃杀虫剂,最早于 1948 年登记作为杀虫剂,也可作为杀螨剂、农药和木材防腐剂。氯丹作为一种强持久性的有机氯杀虫剂曾被广泛使用,曾在蔬菜、小谷、玉米、其它含油种子、土豆、甘蔗、甜菜、水果、坚果、棉花和黄麻属植物上使用,用于防治蝼蛄、金针虫、螻蛄等地下害虫,以及蝗虫、棉象鼻虫、红蜘蛛、棉蚜虫、甲虫、扁虱、蝇等。它也被广泛地用于控制白蚁,作为地下电缆的保护措施。美国于 1983

年禁止氯丹除用于控制白蚁外的一般使用，1988 年全面禁止使用。其他国家被严格限制或被限制使用于非农业方面。

艾氏剂(Aldrine)是一种高毒性的氯代环戊二烯类杀虫剂，1949 年时最早作为农药(杀虫剂)登记，其使用形式是.025%—0.5%乳液。艾氏剂主要用于防治地下害虫和某些大田、饲料、蔬菜、果实作物害虫，是一种极为广效的触杀和胃毒剂。艾氏剂在环境中一般缓慢降解生成狄氏剂(也是一种农药商品)。艾氏剂的生物降解在水体、土壤和作物中的生物降解或代谢过程是极为缓慢的，而一旦以气态进入大气中则会与羟基自由基($\cdot\text{OH}$)发生光化学反应而在数小时内就被降解。

狄氏剂(Dieldrin)，其化学性质很稳定，遇碱、弱酸和光都不分解，半衰期为 5 年。狄氏剂对昆虫有极强的杀虫作用，主要用于控制白蚁及纺织品害虫，同时也用于控制昆虫引起的疾病以及农作物土壤中的昆虫。

异狄氏剂(Endrin)为白色晶体，不溶于水，用于大田作物，在杀虫剂浓度范围内无药害，但对玉米可能有损害，是非内吸的、有特效的杀虫剂。

1.3.1.2 有机氯农药的生产和使用情况

1939 年，Paul Muller 发现了有机氯农药 DDT 的高效杀虫力，从此 DDT 开始被使用。在那个年代，DDT 被认为是最有希望的农药，其发明者 Muller 还因此而获得了诺贝尔奖。DDT 包含大约 80%的 p,p' -DDT 和 15-20%的 o,p' -DDT。 p,p' -DDT 的代谢产物为 p,p' -DDE 和 p,p' -DDD，在环境和生物体中它们的残留是很常见的。随着 DDT 的发明，一系列其它的有机氯农药随之产生和被使用。1942 年发明了高效农药高丙体六六六(Lindane)，六氯代苯(HCH)的 γ -同分异构体。随之而来，1945 年发明了氯丹(Chlordane)，1948 年发明了七氯(Heptachlor)，艾氏剂(Aldrin)，狄氏剂(Dieldrin)，和毒杀芬(Toxaphane)。异狄氏剂(Endrin)和硫丹(Endosulfan)是 1950 年开始生产和使用的。

有机氯农药具有高效、低毒、低成本、杀虫谱广、使用方便等特点。自本世纪 40 年代在农业上推广应用以来，直到 60 年代末是世界上产量最高，用量最大的农药。我国于 40 年代开始使用，60 年代至 80 年代初，有机氯农药的生产及使用量一直占我国农药总产量的一半以上。1970 年共使用六六六、DDT、毒杀芬等有机氯农药 19.17 万吨，占农药总量的 80%以上。在 20 世纪 70 年代达到高峰，其后在 1983 年停止了有机氯农药 HCHs、DDTs 的生产。中国在 1952—1983 年间 HCHs 的平均施用量约为 $1.42\text{kg}/\text{mh}^2 \cdot \text{a}^{-1}$ 。30 多年来，我国累计使用六六六约 490 多万吨，比同期国际上多 3 倍以上，DDT 约 40 多万吨，占国际用量的 20%。六六六的半衰期为 3-10 年，在土壤中滴滴涕可残留 10 年，六六六可残留 5 至 6 年，

狄氏剂可残留 8 年，滴滴涕可被大气环境和水径流带至地球的每个角落。全世界生产了约 150 万吨滴滴涕，其中有 100 万吨左右仍残留在环境中，我国土壤中积累的滴滴涕总含量约为 8 万吨。

就农药的生产和使用而言，目前我国仅次于美国，是第二大农药生产和使用国，1997 年我国农药的总产量达到了 41 万吨。在施用量上，美国每亩农田农药施用量为 187.17 克，中国为 9.048 克，到 2000 年中国的施用量达到了 200~300 克。

1.3.1.3 有机氯农药的性质与危害

环境中存在的有机氯农药对人类及其它生物都造成了严重的威胁，这主要是因为有机氯农药在环境不容易降解，通过生物的富集作用，然后再通过食物链进入人体或生物体内造成积累而发生作用。由于有机氯农药具有很高的脂溶性，在生物体内不易被代谢降解而排出体外，因此很容易在生物体内富集，特别是在水生生物(如鱼类)体内的富集倍数就更高^[24]。当人类再食用后便在体内积累从而对人类的健康产生危害。有机氯农药的人及动物的危害主要有以下几点^[25]：

(1)慢性毒作用。连续接触、吸入或食用较小量(低于急性中毒剂量)的农药，农药在人体组织内逐步蓄积，将引起慢性中毒。中毒者主要表现为食欲不振、上腹部和肋下疼痛、头晕、头痛、乏力、失眠、噩梦等。

(2)影响酶类。许多有机氯杀虫剂可以诱导肝细胞微粒体氧化酶类，从而改变体内某些生化过程。此外对其他一些酶类也有一定影响，如对多种三磷酸苷酶具有抑制作用。

(3)影响内分泌系统。有机氯杀虫剂具有雌性激素的作用，可以干扰人体内分泌系统的功能。

(4)影响生殖机能。有机氯杀虫剂对鸟类生殖机能的影响主要表现在使鸟类产蛋数目减少，蛋壳变薄和胚胎不易发育，明显影响鸟类的繁殖。此外，有机氯杀虫剂对哺乳动物的生殖能力也有一定影响。

DDTs 能抑制雄激素与雄激素受体的结合，从而干扰正常的生殖和发育^[26]。此外还有许多研究证明 DDTs 与乳腺癌的发生率有关系^[27]，实验表明血浆中所含的 DDE 水平较高可增加女性乳腺癌的发生率^[28]。G. de Jnog 的研究发现，艾氏剂和狄氏剂与啮齿类动物的肝部肿瘤发生率有关^[29]。动物实验表明：六六六会使大鼠体内一些酶的活性发生改变^[30]；七氯会影响鼠类的生殖系统^[31]；狄氏剂可使新生出的水蚤中雄性水蚤所占的比例下降，从而改变出生水蚤的性别比例^[32]。有机氯农药不仅能危害人与其它生物，有机氯农药还能影响土壤中的微生物群落的结

构^[33]。总之，有机氯农药对人类及其它生物的安全均产生了严重的威胁，消除有机氯农药的污染已经是刻不容缓。

1.3.1.4 有机氯农药的来源

大气中有机氯农药污染的主要来源有：(1)农药施用过程的损失，如农药微滴的飘移；(2)施用过程中的挥发；(3)施用农药后的植物和土壤表面残留农药的挥发；(4)施用农药的土壤粉尘的风蚀；(5)农药生产、加工过程的损失，如农药成品的挥发，废气、烟雾、粉尘的排放等。大气中的残留农药漂浮或被大气中的飘尘所吸附，或以气体或气溶胶的状态悬浮于空气中。空气中残留的农药，将随大气的运动而扩散，使大气污染的范围不断扩大，具有高稳定的有机氯农药能够进入大气对流层中，从而传播到很远的地方，使污染区域不断扩大。

进入大气中的农药一部分由于蒸汽凝结而进入土壤和水体；另一部分则发生光化学分解(主要被空气中的氧和臭氧所氧化)。而有机氯农药非常稳定，发生分解的过程非常缓慢。

大气中的残留农药将发生迁移、降解、随雨水沉降等一系列物理化学过程。残留的农药主要通过大气传输的方式向高层或其他地区迁移，从而使农药的污染范围不断扩大。目前远离农业活动区的南、北两极地区以及世界最高峰珠穆朗玛峰均已经发现有 DDT 或六六六的残留。影响大气中残留农药迁移的主要因素有风、上升气流、蒸汽散发和对流等，农药的迁移作用主要发生在地面 0-20km 的对流层中。

1.3.2 多氯联苯 (PCBs)

1.3.2.1 简介

表 1. PCBs 的中文名称及对应的英文缩写

Table 1 Chinese name and English abbreviation of PCBs

物质名称	英文缩写	物质名称	英文缩写
一氯联苯	MCB	六氯联苯	Hexa CB
二氯联苯	Di CB	七氯联苯	Hepta CB
三氯联苯	Tri CB	八氯联苯	Octa CB
四氯联苯	Tetra CB	九氯联苯	Nona CB
五氯联苯	Penta CB	十氯联苯	Deca CB

多氯联苯(polychlorinated biphenyls, 简称 PCBs)是联苯苯环上的氢原子被氯原子不同程度取代的一类化合物的总称。其分子式为 $C_{12}H_{10-n}Cl_n$ ($n=1\sim 10$)，相对分子质量为 291.98~360.86。它是人工合成的一类工业品，又名氯化联苯，在 2 个苯环上可连有不同数目、不同位置的氯原子，因此共有 209 种异构体。按苯环上取代氯原子的个数将 PCB 异构体进行分类，可将 PCBs 分成 2~10 氯代 PCBs，表 1 列出了部分 PCBs 中文名称及对应的英文缩写。

多氯联苯是一种无色或浅黄色的油状物质，难溶于水，但是易溶于脂肪和其他有机化合物中。多氯联苯有稳定的物理化学性质，属半挥发或不挥发物质，具有较强的腐蚀性、良好的电绝缘性和很好的耐热性、脂溶性、阻燃性，低电导率，良好的抗热解能力，抗多种氧化剂，因此历史上一度在工业上得到广泛应用，如电力电容器的浸渍剂，电器中作绝缘油，在工业加热或冷却工程中作热载体，塑料及橡胶中的增塑剂，油漆、油墨的添加剂等。工业上使用的主要是含 2—7 个氯的多氯联苯混合物。

1.3.2.2 PCBs 的生产和使用情况

PCBs 于 1929 年在美国首次合成并开始生产，到 1966 年在环境样品中检出，欧洲和北美在上世纪 70 年代已经禁止 PCBs 的生产及使用。虽然禁止使用了多年，但现在在全球环境样品中仍能检测到它的存在。

全球生产的多氯联苯总量约 130 万吨，中国多氯联苯的生产年限为 1965—1974 年，总产量为 10000 吨，其中三氯联苯 9000 吨，五氯联苯 1000 吨。三氯联苯主要用于电力电容器的浸渍剂，五氯联苯主要用于油漆的添加剂。中国多氯联苯的原料及制成品进口情况的信息很少，但有证据表明曾经有过进口，中国含多氯联苯设备的进口主要集中在七、八十年代，当时进口的多氯联苯主要集中在与大型进口设备配套的专用变压器和电力电容器上，也有少量多氯联苯以液压油或导热油的形式进口

1.3.2.3 PCBs 的性质与危害

PCBs 具有特殊的物理化学性质，它的自净能力很小，在环境中的降解性有赖于联苯的氯化程度，持久性也随着氯化程度的增加而增加，因此随着 PCBs 的不断应用，在环境中的积累不断增加，到 60 年代末 70 年代初污染达到最高峰。之后伴随 PCBs 的限制和禁用，大气、土壤、水体、底泥和动物体内等各种介质中 PCBs 的含量开始出现大幅度降低，但是其降解速度在逐渐减缓。人类可以通过食品污染的途径受到多氯苯的影响。多氯联苯对鱼类具有毒性，在大剂量时可导致死亡，小剂量时可导致产卵失败，多氯苯也可导致多种野生动物生殖能力和免疫

系统受损。多氯苯同时损害人类的免疫系统并被列为可能的致癌物质。

PCBs 的生物毒性体现在以下四个方面：(1)致癌性：国际癌症研究中心已将多氯联苯列为人体致癌物质，“致癌性影响”代表了多氯联苯存在于人体内达到一定浓度后的主要毒性影响。(2)生殖毒性：PCBs 能使人类精子数量减少、精子畸型的人数增加；人类女性的不孕现象明显上升；有的动物生育能力减弱。(3)神经毒性：PCBs 能对人体造成脑损伤、抑制脑细胞合成、发育迟缓、降低智商。(4)干扰内分泌系统：比如使得儿童的行为怪异，使水生动物雌性化。

PCBs 具有持久性、长期残留性、生物蓄积性、半挥发性和高毒性等特征，可通过地表径流、大气沉降和含 PCBs 固体废弃物的弃置进入土壤，使土壤成了 PCBs 等环境激素类物质^[34]的汇合地。

(1)持久性和长期残留性

PCBs 化学结构和性质极为稳定，对于自然条件下的生物降解、光降解、化学分解等具有很强的抵抗能力，一旦排放到环境中，在一般条件下极难分解和降解。相对而言，一氯联苯、二氯联苯及三氯联苯的微生物降解比较快，四氯联苯的降解比较慢，而含氯量高的 PCBs 由于极低的水溶性和趋于吸附在悬浮颗粒和沉积物上，不能够进行生物降解作用^[35]。PCBs 耐热性极强，在 1000~1400℃ 的高温下才能使它们完全分解；在大于 1200℃ 有足够氧的燃烧条件下，存在时间可达 2 秒^[36]。

PCBs 虽然被禁止使用多年，但由于半衰期较长不易降解，在环境中长期存在。一般来说，PCBs 的环境持久性随着其氯化的程度升高而增大。从单氯联苯到十氯联苯，PCBs 在大气中的反应半衰期处于大约 10 天—1.5 年之间^[35]。而在土壤中，二氯联苯和六氯联苯的半衰期可达 40 年^[37]，因此它们在土壤中可以存留很长的时间。

(2)生物蓄积性

PCBs 具有低水溶性、高脂溶性的特征，因而能够在脂肪组织中进行生物蓄积，从而导致它们从周围媒介物质中富集到生物体内，并通过食物链的生物放大作用达到中毒浓度^[38]。当它们被小型水生有机物和鱼类富集，经过食物链的传递，最后聚集在鱼类和哺乳动物体内，浓度可以达到水中的几千倍。据报道，鱼体肌肉中 PCBs 的浓度是水体中浓度的 7000 多倍^[39]，而水鸟体内浓度可达水中浓度的 500~1000 万倍^[37]。

(3)半挥发性与远距离迁移

PCBs 能够从水体或土壤中通过蒸发进入大气环境或者吸附在大气颗粒物上，

在大气环境中进行远距离迁移，所具备的挥发性适度又使其不会永久停留在大气中，并能重新回到地面，且该过程可以反复多次地发生。正是由于其高持久性和半挥发性，才使得全球范围内包括大陆、沙漠、海洋和南北极地区都有可能监测出 PCBs 的存在。有研究表明，即便是在人迹罕至的北极地区，栖息此地的哺乳动物，在其体内已经检测到 1~12900($\mu\text{g/g}$ 湿重)的 PCBs^[38]。

PCBs 可以在空气中长距离的传递，并可以在很远的地方沉降下来。在水中，由于具有非常低的水溶性和很强的亲脂性，PCBs 的最大残留量很少超过 2ng/L，在远离海岸的水域中可以降低到 0.2ng/L^[35]，但水体中的 PCBs 绝大多数会附着在有机颗粒上，沉降在底泥中。一般来说，PCBs 优先聚集在小颗粒上，并且大颗粒(粒径 $>63\mu\text{m}$)主要吸附低氯代的 PCBs，而高氯代的组分吸附于小颗粒上。胶体对于 PCBs 的吸附也有明显影响。由于胶体的存在，PCBs 在孔隙水中的浓度常常超过它的溶解度，这种吸附使它们的分布和底泥深度成正比^[40]。因此，土壤和底泥可以称为 PCBs 的贮藏室。

(4) 高毒性

近年来的实验室研究和流行病学调查都表明，PCBs 能够导致生物体内分泌紊乱、生殖及免疫机能失调、神经行为和发育紊乱以及癌症等严重疾病^[41]。其毒性虽不会立刻致人死地，但具有潜在和不可逆转性^[42]。潜在性是指在人体或环境中累积到一定程度才表现出毒性危害；不可逆转性是指一旦发现它的毒性，往往无法缓解。由于它的化学稳定性，在通过皮肤、呼吸道、消化道进入肌体后不能分解。由于其低水溶性和高脂溶性，可以在人体各部位的脂肪中富集。如果人体摄入量达到 0.5~2.0g 时^[37]，即可出现中毒症状。值得注意的是，有些 PCBs 虽本身无直接毒性，但它们可以通过对生物体的酶系统产生诱导作用而引起间接毒性，且一些 PCBs(如 PCB138)可以经光解作用生成毒性较高的 PCBs 同类物^[43]，使得整个体系的毒性下降缓慢甚至有所增加。因此，PCBs 的有关潜在毒性效应不容忽视。

1.3.2.4 PCBs 的来源

研究认为目前大气中 PCBs 的两个主要来源：一是来自于环境表面的挥发，这一过程可能已占英国大气中 PCBs 的 80—90%^[44]；另一个是从封存的或仍在使用的电容器或转换器产品中泄露^[45]。除此之外，PCBs 进入大气还有一些其它途径，例如城市垃圾和工业废物的燃烧、家庭取暖用煤或木材的燃烧^[46]和建筑物室内空气的排放^[47]等。

1.4. 国内外研究现状

1.4.1 国外研究现状

随着有机卤素污染物环境污染的加剧和人们环境意识的提高,世界上许多国家尤其是美国、日本等经济发达国家相继投入大量人力、物力对有机卤素污染物的环境影响进行研究。

1.4.1.1 有机卤素污染物研究的历史阶段

有机污染物的发展经历了以下几个阶段:(1)有机化学品开始广泛应用(二战后~六十年代)。(2)有机化学品的危害不断加重(20世纪60年代~20世纪90年代初)。(3)POPs 概念的出现(20世纪90年代初~20世纪90年代中期)。(4)成为研究热点和国际行动的焦点(20世纪90年代中期之后~至今)。

1.4.1.2 目前研究的热点

(1)有机卤素污染状况环境调查

目的是弄清楚有机卤素物质在环境介质中的存在种类以及含量,它是研究有机卤素与环境介质之间联系的基础,同时也是采取各种区域性或全球性策略的前提条件。

(2)有机卤素毒性及生态影响研究

90年代后,在欧洲和五大湖地区进行了许多有机卤素毒性和生态影响研究,这些研究与前期的研究相比更为深入和细致,如有机卤素在大湖地区和欧洲引起食鱼鸟类生殖障碍问题,引起加拿大Lawrence海的白鲸生殖损害的问题。另一些研究表明,当某种高等捕食者(例如北海南部的海豹、波罗的海的白尾鹰和大湖地区的食鱼鸟类体内的有机卤素的残留物浓度下降时,该物种种群增加,从反面证明了有机卤素的毒性效应。

(3)有机卤素基本特性常数及结构-活性定量关系研究

有机卤素的基本特性常数包括溶解度、饱和蒸汽压、土壤吸附数、辛醇/水分配系数、水解常数等,其中最重要的参数是依赖介质的半衰期($t_{1/2}$)及沿食物链的生物富集因子(BCF)。

(4)有机卤素迁移及转化行为

一方面通过探查不同位置的有机卤素含量了解其空间分布,另一方面通过长期跟踪研究或环境历史资料,得到其随时间的变化规律。在此基础上,通过数值模拟方法得到关于时空变化规律的数学模型,并对模型进行验证和改进。有些研究是针对有机卤素在单一介质中的迁移及转化行为,更多的研究是关于有机卤素在多个

质环境(主要是在空气—水—土壤—底泥)中迁移和转化行为。

(5)有机卤素污染消除方法与替代产品的研究

对于有机氯与多氯联苯,由于世界各国基本都已经采取了禁止生产和使用的措施,主要研究从环境中消除的方法,目前的研究主要集中在微生物降解方法和光催化氧化方法。对于二恶英类,主要是开发新型的垃圾焚烧装置以从源头减少产生,并开发配套的废气治理设备。目前已经提出许多替代物质来代替有机卤素物质。与有机卤素物质相比,它们降解快,生物富集度小,目前还没有证据表明它们对环境的长期危害与有机卤素物质的程度类似,可以认为大部分对环境的危害小于有机卤素,但这些物质仍然可能对环境、人类造成危害,对替代物质的开发、风险评估、使用剂量和方法都是当今的研究热点。

(6)有机卤素的管理体系

近年来,欧美等发达国家针对有机卤素分别制定了一系列完善的管理体系,对现有的化学品和新物质分别规定了风险评估、分类、标志、生产、销售、使用、排放的程序和标准,以消除有机卤素污染并防止有潜力的新品生产受到阻碍。风险评估、经济评估、预警原则是欧盟化学品政策的核心。现有风险评估程序由于耗时较长,对于有些新化学品的评估花费较大,评估方法具有不统一及复杂性,而亟待改进。有关风险评价的研究主要包括四方面:风险辨识、剂量—反应关系、暴露评价和风险表征,针对生态和人类健康,将重点研究有机卤素对生殖能力的影响、改进暴露评价和混合物的效应。

1.4.2 国内研究现状

近年来,我国各科研机构开展了对食品、城市大气、主要河流、湖泊、沿海水域、沉积物中有机卤素污染物的调查,发现持久性有机氯污染物污染相当严峻。

徐殿斗,柴之芳,庄国顺等^[48]研究北京大气中有机卤素污染物的结果表明细粒子更易于富集有机污染物,细颗粒中有机碳对E_{OX}的含量起到了控制作用;麦碧娴,傅家谟等^[49]选择肇庆市鼎湖山自然保护区作为珠江三角洲地区大气中PCBs污染评价的区域性环境背景,发现其PCBs浓度与国外研究相比仍然很高;吴水平,陶澍等^[50]发现北京大气颗粒物中HCHs和DDTs含量随粒径呈单峰分布,而天津大气颗粒物样品中HCHs呈三态分布,DDTs呈较弱的单峰态分布。

太湖沉积物中 β -HCH和p,p'-DDE的残留水平最高,主要来源为地表径流,大气沉降和工业污水排放^[51];苏州河水体和沉积物中有机氯农药含量的空间分布具有较好的相关性,沉积物的二次释放是水体中有机氯农药的主要来源^[52];官厅水

库-永定河流域沉积物中PCBs和有机氯农药属轻度污染^[53]；澳门水域水体中仍可能有新使用的DDT农药进入，其悬浮颗粒物主要以沉降和水平迁移运输为主^[54]；闽江口水中，间隙水的污染物浓度高于其上覆水的浓度，沉积物中的浓度大于间隙水和表层水^[55]。

徐殿斗^[56]研究了全国17个地区松针中的有机氯农药残留情况，发现DDE的含量趋势为华北>华东>华南>西南， \sum HCH浓度分布为华东>华北>华西>西南；仲维科，张鸿等^[57,58]研究了全国南北几个城市牛奶和酸奶中的有机卤素污染物，发现HCHs和DDTs是其中有机农药的主要来源；李延红^[59]和于慧芳^[60]分别对上海和北京地区人乳中有机氯农药残留水平进行研究发现，DDT和HCH的使用量已明显降低，但与国外相比，其蓄积水平仍然较高。

我国在研究持久性有机氯污染物污染方面已取得一定成就，但我们的基础研究和应用研究还很薄弱，研究的广度和深度都远远落后于西方发达国家。我国关于持久性有机氯污染物的研究基本上还局限于局部区域和特定的污染场地和固体废物，对持久性有机氯污染物在全国范围各类介质中污染状况没有数据；对持久性有机氯污染物在环境介质中的迁移、转化行为以及产生的危害等基础研究方面的报道相对较少。

1.5 本研究的内容和目的

1.5.1 研究内容

(1). 建立大气中有机卤素污染物采样方法及大气颗粒物、气态污染物的提取、纯化和GC-ECD的分析方法，重点研究OCPs、PCBs的分离方法，定性定量方法。

(2). 研究北京城区大气中可萃取有机卤素(EOX)和持久性可萃取有机卤素(EPOX)分布规律

(3). 研究有机卤素污染物在气/颗粒态之间的分配与周围环境条件、颗粒物本身的性质及其污染理化性质之间的内在联系。

(4). 研究北京地区大气中有机卤素污染物(OCPs、PCBs)的主要来源；研究各污染物在大气中的归宿、行为与其物理化学性质之间的关系，为北京地区大气中有机卤素污染物的环境风险评价及污染控制与治理提供科学依据。

1.5.2 研究目的

有机卤素污染物，特别是持久性的有机卤素污染物区域污染及其生态健康风

险研究是目前国际环境科学界的研究重点。随着北京地区工农业的迅速发展,大量有机卤素化合物排放到环境中,造成空气污染严重。北京作为我国的首都,又是2008年奥运会的主办城市,面临着越来越严重的大气环境质量问题。因此研究大气环境中有机污染物污染的现状、发生源信息以及以这些资料为基础建立有效控制污染对策的立法立案及其实施等成为了当前我国最为紧迫的课题。本研究对北京城区大气中有机卤素污染物的含量、种态及其在气/颗粒分布的行为进行了研究,对于弄清北京城区该类污染物在大气中的归宿、行为与其物理化学性质之间的关系,为京区治理有机卤素污染物的污染提供依据,因此具有重要的现实意义。

1.6 分析方法

1.6.1 气相色谱法(GC)

气相色谱是分离易挥发或可转化为易挥发有机混合物的理想方法。其特点是分离效率高、灵敏度高、分析速度快、应用范围广。其工作原理是:利用试样中各组分在气相和固定相间的分配系数不同,气化后的试样被载气带入色谱柱中,组分在其中两相间进行反复多次的分配,由于固定相对多组分的吸附或溶解能力不同,因此各组分在色谱柱中的保留不同,经过一定柱长后,便彼此分开,离开色谱柱进入检测器,最后在记录器上描绘出各组分的色谱峰。

有机卤素污染物通常采用气相色谱—电子捕获检测器(GC-ECD),或者气质联用技术(GC-MS)的方法进行分析。一方面是因为气相色谱法具有高分离能力、高灵敏度和高分析速度等优点;另一方面是由于一般样品中所含的 POPs 大都是痕量级水平。尤其是 PCBs 本身包括 209 种组分,且各组分之间存在着物理和化学性质的相似性,加之样品中也有其它成分的干扰,一般的方法难于满足分离分析要求,气相色谱法所具有的特点而使其在分析 POPs 方面得以极其广泛的应用。电子俘获检测器(ECD)是分析痕量电负性有机化合物最有效的检测器,具有选择性较好、灵敏度高、检测限低、易于操作和维修等特点,是当今 GC 分析各种基质中 POPs 广泛使用的一种检测器。

1.6.2 中子活化法(NAA)

中子活化法(NAA)是一种灵敏度和准确度均较高,并能同时测定可萃取有机氯(EOCl)、溴(EOBr)、碘(EOI)的核分析方法。其原理是通过卤素核素的(n, γ)反应生成放射性核素,通过测定其特征能量,射线的强度即可对其进行定量分析。

中子活化法(NAA)能得到环境样品中有机卤素的总量,尤其适合有机溴和有机碘化合物的分析,样品前处理步骤简单。对于大气样品中不可萃取态的有机卤素含量,采用传统分析方法无法完成,而NAA法可轻易做到。但是它不能对污染物进行种态分析。我们将NAA与GC分析方法结合起来优势互补,不仅可提供单个化合物的信息,而且可以推知EOX中未知化合物的量以及样品中不可萃取态的有机卤素含量,更有助于深化环境问题的研究,促进发现和解决重要的环境问题。

NAA在EOX方面的研究状况及必要性

核分析技术具有高灵敏度、高准确性和多元素同时分析等特点,其应用日趋广泛。其总体发展趋势是:在方法学上精益求精的同时向其他学科渗透,从而寻找新的增长点,以促进边缘学科和交叉学科的发展。环境科学是核分析技术的一个重要应用领域,如NAA已成为环境科学中评价重金属污染、污染物迁移等不可缺少的分析手段。但从目前的研究现状看,NAA主要集中在多元素分析方面,而对有机物的核分析研究还很少见。本世纪初有研究者利用NAA通过对松叶中EOX的分析来评估大气中EOX污染水平。国内还未出现对于大气中的有机卤素污染物污染水平的报道。

利用核分析方法测定有机卤素污染物一直是环境科学工作者欲研究的课题之一,但由于核分析方法需要核反应堆、 γ 谱仪等特殊的设备,既需要核测量方面的知识,又需要环境化学方面的知识,因此,世界上只有少数几个有条件的实验室刚刚开展这方面的研究工作。

采用核分析手段研究有机卤素的污染可以解决传统分析方法无法解决的一些问题。早在1962年,Schmitt就尝试用NAA测定有机氯农药^[61],但随着气相色谱的发展,有机卤素污染物的分析测定主要由色谱完成,NAA在有机氯污染物分析方面的研究曾一度中断。随着环境问题的深入研究,人们发现传统分析方法如GC,GC/MS和HPLC(高效液相色谱)等虽然能准确的测定某些结构的有机卤素污染物,但由于有机卤素污染物有成千上万种,这些方法不可能对样品中所有的有机卤素污染物进行种态的定性和定量分析。如Chatt在研究海洋鱼类中的有机卤素污染物时发现用GC法所测得的有机卤素污染物PCBs,DDTs和HCHs等的总量仅占用NAA测得的有机氯的20%^[62];Martinsen等也发现可测PCBs和有机氯农药的总和仅占可提取有机氯化物(EOCl)的1%~26%。可见采用传统分析方法所得结果并不能反映有机卤素污染物的实际污染水平,建立、优化能更好地反映有机卤素污染水平的核分析方法十分必要。

从已开展的研究工作看，中子活化分析已经显示出了发展潜力和不可替代的优越性。Kiceniuk等^[63]利用NAA方法研究表明EOX在鲸鱼各器官的分布主要与各器官中脂肪的含量有关；Ofstad等^[64]在研究水、沉积物和鱼体内的EOX的组成时发现，水样中有90%的EOX的分子量小于300，而在沉积物和鱼体中分子量低于300的仅占40%和30%。由此可见生物体趋向于富集大分子的EOX，EOX分子量愈大，在环境中也愈稳定，其生物富集系数也愈大。这些规律的发现，说明了用NAA可以揭示有机卤素污染物的某些环境行为和水产品的污染原因。

2 有机卤素污染物分析方法的建立

2.1 有机卤素污染物分析方法研究进展

由于有机卤素污染物（有机氯农药(OCPs)及其代谢产物，多氯联苯(PCBs)，多溴联苯(PBBs)、二噁英(PCDD/Fs)等）具有毒性大、难降解、易于在生物体内富集等特性，其环境行为一直是环境化学的研究热点，也是世界各国重点控制的污染物,是持久性有机污染物领域研究的热点。

国际上有许多机构已建立了 OCPs 和 PCBs 分析的标准方法，不同的样品基质处理过程有一些差异，但主要的分析程序都包括(1)提取技术(2)净化、分离技术(3)仪器检测分析几个部分，提取技术和净化分离技术都属于前处理技术。

2.1.1 前处理技术

有机卤素污染物在环境样品中的含量都是痕量的，并且样品基体复杂，与一般的化学药品或制剂有很大的不同，对其进行有效地分析首先需要高灵敏度的分析仪器；其次这些样品不同于一般样品，无论是气体、液体还是固体，都不能未经处理直接进行分析测定，否则，非但得不到可靠的数据，而且还会污染测试系统，影响仪器的性能，所以必须首先经过处理才能进行测定。

环境样品的最大特点是成分复杂、浓度极低，而且可能互有干扰。即使应用灵敏度最高，选择性最好的检测器也难以将分离后的色谱峰准确无误的全部鉴定出来。因此，为了发挥色谱的高效分离作用，并取得有价值的数数据，必须在色谱分析之前对样品做大量的预处理工作，而且这些准备工作往往比色谱本身的工作量还要大，同时这些准备工作也往往对于分析的结果起关键的作用。

样品的前处理可以起到富集痕量组分、消除基体干扰、提高方法灵敏度的作用，也是最费时和劳动强度最大的步骤。由于环境样品的复杂性，不同的环境样品需根据实验室的具体情况 & 测定的主要目的确定不同的制备技术。传统的样品制备技术如液-液萃取、超声萃取、索氏提取等得到最为广泛的应用，同时一些新的样品制备技术也不断被引入到卤素有机污染物的分析中。这些新技术的共同特点是：节省时间、减少劳动强度，节约溶剂、减少样品用量、提高提取或净化效率和提高自动化程度。目前已报道或已取得广泛应用的提取新技术主要有：固相萃取(SEP)、固相微萃取(SPME)、超临界流体提取(SFE)、加速溶剂萃取(ASE)、微波消化法(MWD)等。样品的前处理技术主要包括萃取技术和净化分离技术。

2.1.1.1 萃取技术

一般说来,对环境样品中的痕量卤素有机污染物的提取富集,是一个相当繁琐耗时的样品处理过程,目前国内外对环境样品中卤素有机污染物的萃取与富集方法大致有以下几种:

索氏萃取法(Soxxhlet):作为传统的萃取方法,仍是当前制备有机物的分析方法,溶剂的极性应与溶质的极性及溶解度相符,并且在萃取前用溶剂将基质完全浸湿,保证了样品基体在萃取过程中与提取溶剂的密切接触,至今仍受到人们器重。美国 EPA 以将其作为萃取有机物的标准方法之一,其它方式制备分析的有机物一般都与其对比。

液-液萃取法(LLE):又叫溶剂萃取法,一般简称为萃取分离法。这种方法是利用与水不相溶的有机溶剂同试液一起振荡,这时一些组分进入有机相,另一些组分仍留在水相中,从而达到分离的目的。该法设备简单,操作快速,特别是分离效果好,因此应用广泛。

固相萃取(SPE):是一种吸附剂萃取方法。在环境样品预处理的应用中主要用于水体中半挥发性物质的处理。一般的水样可以直接通过吸附柱吸附,较脏的水样应经过滤后,再用吸附柱吸附。固相萃取预处理液体样品的方法可完全取代传统的液-液萃取法。与液-液萃取法相比,固相萃取有以下优点:①能更有效地分离待测物与干扰物和基体,回收率高;②可处理小体积试样;③无相分离操作、易回收待测物,富集倍数高;④便于样品的储存和运输,例如烃类物质在水相中只能稳几天,而在固相萃取柱中可保存 100 天;⑤操作简单,省时,省力,易于自动化,可以同时处理多个样品;⑥SPE 还具有简便、经济和溶剂用量少等优点。张祖麟^[65-67]等便是利用这一优点,对福建水体中的 PCBs 和 OCPs 进行系统研究,灵敏度较高。

固相微萃取(SPME): SPME 装置类似于气相色谱微量进样器,将某些气相色谱的固定液涂布于熔融石英细丝表面构成萃取头或键合一层固定相,直接将其浸入样品或样品的顶空,萃取、浓缩有机化合物后,随即将注射器直接插入 GC 等进样口,脱去有机物质,使被测物进入分析器。固相微萃取是一个基于待测物质在样品及取涂层中的平衡分配的萃取过程,属于非溶剂型萃取。Yu Yang 等^[68]用 SPME 技术对海水、沼泽水、渗滤水中的 PCBs 进行了萃取,并用 GC-ECD 分析了三种样品中二氯到十氯联苯的含量。Potter 等^[69]也曾用 SPME 技术对水中 PCBs 的萃取进行了研究,而聂湘平等^[70-71]将该技术应用到实践研究中,用 SPME 对珠江广州段及河口水体中 PCBs 进行了萃取,初步分析了该地区地表水的 PCBs

含量。

超声波萃取法(UAE):该法和分析固体基质最简单的技术,它利用超声波在中振动时产生的一种空化作用而有利于溶剂提取。在对土壤^[72]、水体沉积物^[73-74]、贝类生物^[75-76]等多种固体基质中的 PCBs 和 OCPs 进行萃取时,回收率较高,可与索氏萃取相当。

微波辅助萃取法(MAE):是指在微波能的作用下,用有机溶剂将样品基体中待测组分萃取出来的过程。以往微波处理仅用于无机分析,自 20 世纪 80 年代末期逐渐扩展到有机分析,微波萃取的萃取速度快,溶剂用量少,回收率高,可以同时处理多个样品,主要适用于固体或半固体样品。

超临界流体萃取(SFE):是处于临界温度和临界压力以上的非凝缩性的高密流体。超临界流体没有明显的气液分界面,既不是气体,也不是液体,是一种气液不分的状态,性质介于气体和液体之间,具有优异的溶剂性质,粘度低,密度大,有较好的流动、传质、传热和溶解性能。溶质在超临界流体中的溶解度随超临界流体密度的增大而增大。超临界流体萃取正是利用这种性质,在较高压力下,将溶质溶解于流体中,然后降低流体溶液的压力或升高流体溶液的温度,使溶解于超流体中的溶质因其密度下降溶解度降低而析出,从而实现特定溶质的萃取。

加压流体萃取(PLE):是将溶剂泵入盛有样品的萃取池中,加温、加压,数分钟后,萃取物从加热的萃取池中输送到收集瓶中供分析。特点是:全部萃取过程自动化,多次萃取,快速省时,溶剂消耗量少,而且有大量的溶剂可供选择。

MAE、SFE、PLE 都属于较新的样品前处理手段,与常规的索氏萃取或 LLE 相比有很多的优势,而且对有机氯农药、PCBs 和 PAHs 等都能得到一致的结论,所以它环境介质中有机污染物萃取方面的应用越来越广泛。各种萃取方法既有各自的特征,又不能互相替代。

2.1.1.2 净化分离技术

样品经过萃取之后,为了除去提取液中的微量水,通常采用无水 Na_2SO_4 来处理。浓缩后的提取液经无水 Na_2SO_4 脱水,可直接用 NAA 测定 EOX 的含量。但如果用 GC 或 GC/MS 进行分析时,还需要进一步的分离、纯化。

从滤膜或其他过滤介质上提取出来的有机化合物,经浓缩后,本来就可以直接进行色谱或其他分析。但对于组成极为复杂的大气有机污染物,浓缩后直接用色谱分析,即使分离效能很高的毛细管色谱柱,也会产生相互干扰。为了不产生或减少干扰,最好对样品进行处理后还需要进行样品的纯化,纯化的方法一般为:蒸馏,最常用的提纯方法;用活性炭净化;磺化法;柱层析法。这里主要介绍磺

化法和柱层析法。

磺化法：磺化法是在提取液中，直接加入一定量的浓硫酸，振摇后，其中油脂、色素等物质，遇到浓硫酸就磺化成极性较大且易溶于水的化合物而除去。也可利用装有浓硫酸和硅藻土或层析硅胶混匀物的柱子，来纯化提取液。Lunde^[77]等在研究中发现浓硫酸可以除去含氮(N)，氧(O)杂原子的有机卤素化合物以及一些含有易被氧化双键的不饱和有机卤素化合物，此类化合物通常为天然合成物质。磺化法主要用于对酸稳定的有机卤素污染物，如有机氯农药、PCB、PBBs 和 PCDD/Fs 等，但不能用于狄氏剂。

柱层析法：柱层析法从有机化合物的复杂混合物中分离多环芳香烃(PAHs)或多环芳香族化合物(PAC)应用得最早、最广泛的方法。其基本原理是根据溶液中各组分在吸附剂上具有不同的亲和力和它们在冲洗溶剂中不同的溶解度进行分离。常用的吸附剂有硅胶，弗罗里硅土，氧化铝，活性炭等。

(1)硅胶：硅胶是一种最常用的吸附剂，它有很多优点，对多数化合物或样品都没有反应活性。硅胶本身很稳定，线性容量大，表面积较大、分离能力高，硅胶的粒度对分离有较大的影响，一般以40/60，40/80或60/80目较宜。硅胶存放在空气中很易吸附水分或其他有机物，使用前应当在100~110℃左右加热活化几小时。活化虽然提高了吸附剂的活性、选择性；但峰的拖尾现象、吸附剂的催化活性也有提高，同时回收率和线性容量下降。为了消除这些缺点和提高各组分在柱内的移动速度，还可以在不影响分离选择性的情况下，先向吸附剂中加入少量的水(1%~4%)，以降低吸附剂与溶质间的亲和力，加水后混合均匀装入柱中进行分离。但如果样品中含水时必须先用无水Na₂SO₄除去，或在吸附柱硅胶层的上部加1~2 cm厚的脱水剂，这样才能保证吸附剂是在一定的活性下吸附的。

在分析被有机氯农药污染的环境样品时，一般都是用ECD气相色谱法。在这类样品中，常含有多氯联苯(PCBs)之类杂质。向色谱柱直接进样时，有些峰出现重叠，难以分清。若在进样前用硅胶柱预分离后，就可在色谱中上得到更好的分离效果。取平均孔径为40Å的硅胶(称为细孔硅胶)在200℃活化24h，然后用约1.5%的水灭活。即将计算好的水量加到小块的滤纸上(Whatman,0/42)，浸湿的滤纸放到装好硅胶的密封容器中，容器在旋转器上振摇约1h，以保证水分均匀地被硅胶所吸附。迅速将处理好的硅胶装柱进行分离，这样可以将含有DDT，DDE，艾氏剂，异艾氏剂，六六六等农药与PCBs相互分离。冲洗剂为正己烷和苯，正己烷冲洗下的为艾氏剂和PCBs，苯冲洗下的为其他几种农药，回收率可达87%~97%^[78]。

(2)弗罗里硅土(Florisil)：弗罗里硅土是农药残留量分析纯化中最常用的油脂吸

附剂，其吸附的能力比氧化铝还好。同时可利用不同的淋洗剂，将农药分组洗脱。弗罗里硅土在使用前须经过650℃加热4h的活化处理，以提高对杂质的吸附能力。处理后的弗罗里硅土放在干燥器中能维持4天活性，过期后于应用前在130℃温度下加热过夜。多次实验表明，采用以2~3%水脱活的弗罗里硅土，具有较好的纯化效果。

此外，氧化铝柱层析发主要用于有机磷农药的纯化。活性炭柱层析一般较少单独使用，经常与弗罗里硅土和氧化铝配合使用，活性炭对植物色素有很强吸附作用。

2.1.2 分析测试方法

2.1.2.1 色谱分析

有机卤素污染物通常采用气相色谱—电子捕获检测器(GC/ECD)，或者色谱联用技术(GC/MS)的方法进行分析。该法在分析前需要对样品中有机卤素污染物进行预浓缩和分离纯化，且需具备精密的仪器设备，其优缺点是：

- (1)能提供单个化合物的信息，特别是一些剧毒性的环境污染物；
- (2)仅提供样品中一小部分具有充分挥发性和足够稳定性能通过分析系统的化合物的信息，这部分化合物仅占样品中污染物总量的1%~20%^[79]，因此不能全面、真实的反映环境中有机卤素污染物的污染状况；
- (3)对有机溴、有机碘化合物的分析存在标样缺乏的难题以及方法学上的难题；
- (4)样品前处理步骤复杂。

2.1.2.2 中子活化分析 (NAA)

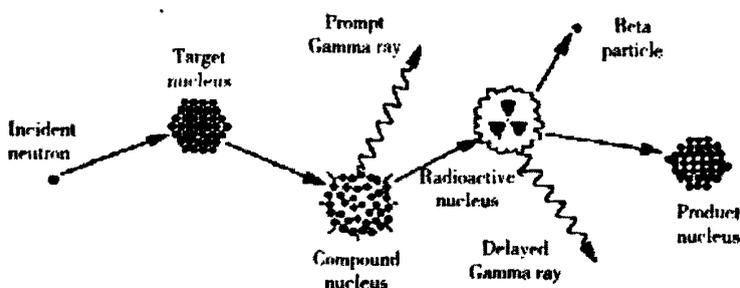


图 1 (n, γ)核反应示意图

Fig 1 Schematic diagram of nuclear reaction

另一种分析可萃取有机卤素(EOX)的方法是中子活化法(NAA)。NAA 是一种灵敏度和准确度均较高，并能同时测定可萃取有机氯(EOCl)、可萃取有机溴(EOBr)和可萃取有机碘(EOI)的分析方法。其原理是通过卤素核素的(n,γ)反应生成放射性

核素，通过测定其特征能量 γ 射线的强度即可对其进行定量分析。表 2^[62]列出了卤素核素通过(n, γ)反应后所生成的放射性核素、半衰期、热中子核反应截面、特征 γ 射线的能量。

表 2 卤素核素的核性质^[62]

Table 2 Nuclear property of halogen nuclide

核素	天然同位素丰度%	热中子截面		半衰期($t_{1/2}$)	主要 γ 射线能量
		10^{-24}cm^2	生成核素	min	keV
³⁷ Cl	24.23	0.428	³⁸ Cl	37.24	1642
⁷⁹ Br	50.69	8.5	⁸⁰ Br	17.68	617
¹²⁷ I	100	6.2	¹²⁸ I	24.99	443
¹⁹ F	100	0.0098	²⁰ F	0.18	1633.1

该法的优缺点为：

- (1)能得到环境样品中有机卤素的总量；
- (2)尤其适合有机溴和有机碘化合物的分析；
- (3)样品前处理步骤简单；
- (4)对于大气颗粒物和气态样品中不可萃取态的有机卤素含量，采用传统分析方法无法完成，而NAA法可轻易做到；
- (5)不能对污染物进行种态分析。

由于污染物在生物环境地球化学体系中的复杂性，进入20世纪90年代，NAA已成为研究环境污染物的行为、分布、迁移、蓄积以及生物效应等问题必不可少的依赖性方法。将NAA与GC分析方法结合起来对EOX进行分析是目前测定EOX的一种最强有力的分析手段，两者优势互补。该法不仅可提供单个化合物的信息，而且可以推知EOX中未知化合物的量以及样品中不可萃取态的有机卤素含量，更有助于深化环境问题的研究，促进发现和解决重要的环境问题，如有机卤素污染物的代谢、毒理和处理方法等。

2.2 本实验方法与步骤

根据本实验室的试验条件，在前人分析方法的基础上，制定了本实验的分析方法与试验流程。

2.2.1 样品采集

2.2.1.1 采样点与采样时间

本研究的采样点位于在北京市石景山区某研究所楼顶(距地面 10m)。石景山区中心位置经度: $116^{\circ}11'$, 东, 纬度: $39^{\circ}56'$, 北, 海拔: 70m, 位于北京市区西部, 它东与海淀区相邻, 南与丰台区相接, 西部和西北部与门头沟区相望, 总面积 86 平方公里。地势北高南低, 略有起伏。属暖温带季风性气候, 四季分明, 全年平均气温 13.4°C , 年平均降水量在 680 毫米左右。

根据试验设计的要求与实际情况, 具体采样时间如下:

2007 年 4 月至 2008 年 5 月, 用 TSP 大流量采样器同时采集气态和颗粒态大气样品。每 10 天采集一次样品, 采样流量 $1.05\text{m}^3/\text{min}$, 时间为 24h, 采样体积为 $1509/1510\text{m}^3$ 。

2.2.1.2 采样主要设备与主要用品

总悬浮颗粒物 (TSP) 大流量采样器, 青岛金仕达电子科技有限公司产品;

真空干燥箱, 北京科伟永兴仪器有限公司;

玻璃纤维膜(25cm×20cm): 采样之前, 于 600°C 烘焙 4 h, 以除去膜中的有机成分, 密封备用, 采样前后滤膜恒温恒湿 24 h 后称重。

聚氨酯泡沫 (PUF): 采样前分别用丙酮、正己烷、丙酮—正己烷混合液 (v/v=1) 提取 24h, 真空烘干吸附剂 ($\leq 70^{\circ}\text{C}$), 密封于棕色玻璃瓶中备用。采集后的样品立即封装在洁净的棕色玻璃瓶中, 放入冰箱于 -20°C 保存。空白分析显示, 经过清洗的的泡沫对目标物质无干扰。

2.2.1.3 采样注意事项

- (1) 采样过程中, 应戴一次性聚乙烯手套, 使用不锈钢或金属镊子拾取滤膜, 防止样品被环境中的卤素杂质污染, 如手汗 (含 Cl^-) 等。
- (2) 每次采样前, 用脱脂棉蘸无水乙醇擦洗采样头, 滤膜筛网, PUF 筒, 采样装备。
- (3) 样品采集后, PUF 和玻璃纤维膜分别装入棕色玻璃瓶中密封, 置于 -20°C 保存备用。

2.2.2 样品处理

2.2.2.1 试剂与仪器

试剂: 丙酮、正己烷 (色谱纯) 天津化学试剂厂; 正己烷、二氯甲烷 (农残级), 美国 DIKMA 公司; 无水硫酸钠 (优级纯, 650°C 烘焙 6h 后密封备用), 天津

光复精细化工研究所；浓硫酸（95%~98%）优级纯，天津化学试剂公司产品；实验用水为蒸馏水经Milli-Q plus系统二次纯化后的超纯水。

标准：Cl、Br、I离子标样：KCl(纯度≥99.95%，北京化工厂)；KBr(纯度≥99.95%，北京化学试剂公司)；KI(纯度≥99.99%，华北地区特种化学试剂开发中心)。

OCPs混合标样： α -HCH， β -HCH， γ -HCH， δ -HCH， o,p' -DDE， p,p' -DDE， o,p' -DDD， p,p' -DDD， o,p' -DDT， p,p' -DDT，HCB、Aldrin， α -Chlordane， γ -Chlordane，Dieldrin，Endosulfan I，Endosulfan II，Endrin，Heptachlor，Heptachlor epoxide (Isomer A)，Heptachlor epoxide (Isomer B)，Isodrin，Methoxychlor，Mirex，Oxychlordane 25种OCPs和28,52,101,138,153,180PCBs的共31种混合标样购自美国AccuStandard公司。配制成30，20，15，10，5ng/ml的系列标准溶液；六氯苯，七氯，艾氏剂，环氧七氯，狄氏剂，异狄氏剂，灭蚊灵七种有机氯混合溶剂购自国家环境保护总局标准样品研究所；

单标： o,p' -DDT， p,p' -DDE， p,p' -DDD， p,p' -DDT，工业氯丹几种单标均购自国家环境保护总局标准样品研究所；

INAD PCBs标准：含有（IUPAC编号）4，5，6，7，8，9，10，12，13，15，16，17，18，19，22，26，28，31，32，33，37，40，41，42，44，46，47，48，52，53，56，60，64，66，70，71，74，76，77，80，81，83，84，85，87，91，92，95，97，99，100，101，105，110，114，118，119，123，126，128，131，132，135，138，144，149，153，156，163，167，169，170，171，172，174，180，190，194，199，200，202，205，206，207共84种PCB混合标准购自美国AccuStandard公司。配制成50，30，20，15，10，5ng/mL的系列标准溶液。

内标物质：PCB30，PCB204和PCB155，均由美国Sulpelco公司提供。PCB30和PCB204混合内标配制成20ng/mL，PCB155标准配制40ng/mL。

仪器：索氏提取器，北京玻璃仪器厂；水浴锅，北京科伟永兴仪器有限公司；旋转蒸发器，上海申生科技有限公司生产；氮吹定容仪，北京科伟永兴仪器有限公司；Milli-Q Plus超纯水处理系统（美国理博集团）；GC-3800气相色谱仪， ^{63}Ni 电子捕获检测器(ECD)，美国Varian公司生产。微型中子源核反应堆，配备“跑兔”系统，Nucleus公司生产的高纯锗(HPGe)探头，PCA-II-8000多道分析器和计算机组成的微机多道系统，谱分析采用CIAE/SPAN分析程序；

2.2.2.2 样品提取与纯化

具体试验步骤如下：1）提取：大气气态（聚氨酯泡沫PUF）和颗粒物（玻璃纤维滤膜）样品分别置于索氏提取器中经600mL和200mL混合溶剂(V(正己烷)：

V(丙酮)=1: 1)索氏提取24h。提取液旋转蒸发至20~30mL, 加入25mL正己烷交换两次后继续浓缩至20~30mL, 过无水硫酸钠干燥后, 取出2mL, 用于中子活化分析, 测可萃取有机卤素(EOX)含量。剩余提取液经浓 H_2SO_4 洗至无色(5mL \times 3), 再用超纯水洗至中性(10mL \times 3), 无水硫酸钠干燥后, 取出2mL用于测其中的持久性有机卤素(EPOX)。然后将提取液旋转蒸发至2~3mL, 过硅胶层析柱。2)硅胶柱层析: 用 Φ 8mm \times 25cm的带有聚四氟乙烯活塞的层析柱, 底部依次加入少量的脱脂棉, 1~2mL无水硫酸钠, 5.5g硅胶(硅胶预先置于马弗炉130 $^{\circ}C$ 烘焙8 h活化, 3.3%水灭活), 湿法装柱。敲实后在上面覆盖上一层1~2mL的无水硫酸钠。25mL正己烷淋洗柱子, 待顶端正己烷凹液面与硫酸钠层相齐时, 关闭活塞, 下面放上接收瓶, 从顶端倒入浓缩液, 打开活塞接收第一组分, 待浓缩液完全进柱后, 加入25mL正己烷淋洗, 接收的组分为第一组分。然后再用25mL混合溶剂(V(正己烷): (二氯甲烷)=1: 1)淋洗, 收集淋洗液, 为第二组分。第一组分淋洗液旋转蒸发至1~2mL, 转入KD浓缩瓶中加入20ng混合内标PCB30, 204, 第二组分旋转蒸发至1~2mL, 再加入25mL正己烷交换两次, 蒸至1~2mL, 转入KD浓缩瓶, 再加入40ngPCB155作为内标。高纯氮吹定容至1mL, 转入色谱瓶中, 待色谱分析。

2.2.3 样品分析

有机卤素的分析通常由色谱完成。然而, 由于该类污染物有成千上万种, 传统色谱分析不可能对样品中的所有有机卤素污染物进行定性和定量分析。大量研究表明, 色谱分析结果在可萃取有机氯(EOCI)总量中所占比例很小, 通常低于20%^[62], 其结果已不能准确反映有机卤素污染物的实际污染水平。我们采用将NAA与GC分析方法测大气中有机卤素。

2.2.3.1 中子活化(NAA)分析

移取处理后的萃取液 1.5mL 密封于聚乙烯瓶中, 在中子注量率为 $7\times 10^{11}n/cm^2\cdot s$ 的条件下, 照射 15min, 立即取 1.0mL 转移至测量瓶中, 用Nucleus公司生产的高纯锗(HPGe)探头, PCA-II-8000多道分析器和IBM-386计算机组成的微机多道系统记录卤素核素的 γ 能谱, 计数时间为15min。卤素核素的定量分析, 依据HPGe探测器所记录的 γ 能谱中 ^{38}Cl 的1642keV、 ^{80}Br 的617keV和 ^{128}I 的443keV能量峰的面积进行计算。谱分析采用CIAE/SPAN分析程序。

2.2.3.2 气相色谱分析

采用美国Varian GC-ECD气相色谱仪, ^{63}Ni 电子捕获监测器。

GC-ECD条件: DB-5熔融石英毛细管柱(Φ 0.25mm \times 60m, 液膜厚0.25 μ m), 高

纯氮气为载气，流速为1.0mL/min，不分流进样，进样量为1 μ L，进样口温度和检测器温度分别为270 $^{\circ}$ C和300 $^{\circ}$ C。分析OCPs样品的升温程序为：初始柱温60 $^{\circ}$ C，以25 $^{\circ}$ C/min升至170 $^{\circ}$ C，再以1.0 $^{\circ}$ C/min升至200 $^{\circ}$ C，然后以2.0 $^{\circ}$ C/min升至240 $^{\circ}$ C，最后以25 $^{\circ}$ C/min升至280 $^{\circ}$ C，保持10min。分析PCBs样品的升温程序为：初始柱温90 $^{\circ}$ C，保持1min，以15 $^{\circ}$ C/min升至160 $^{\circ}$ C，然后以3 $^{\circ}$ C/min升至280 $^{\circ}$ C，保持15min。根据保留时间定性，内标法峰面积定量。

2.2.4 分析质量控制

为了尽量反映真实样品分析流程的可靠性，控制样品提取和处理分析过程中可能带来的污染，我们须进行空白试验，最终试验结果均为减去空白值校正后所得结果。

我们还进行了回收率和重复性试验：

(1)回收率：取空白滤膜和干净的聚氨酯泡沫，分别加入系列有机氯农药和多氯联苯标样，OCPs加标浓度分别为：50ng/mL；100ng/mL和200ng/mL浓度；加标体积：100 μ L；PCBs标准浓度分别为：100ng/mL；200ng/mL和400ng/mL，加标体积为：100 μ L。按照真实样品的步骤进行提取、处理、分析，根据分析结果计算回收率（表3，4）。

(2)重复性：大气样品（PUF和GFFs）提取后，萃取液等分成3份，每一份均按照样品处理步骤，净化、浓缩、分析，对比分析的重复性；平行三个样品；计算相对标准偏差（RSD）（表3，4）；

由表中可知，本方法对OCPs和PCBs的回收率分布为63.0%~123.0%和60.5%~131.5%，符合美国EPA关于有机氯农药分析的回收率在100% \pm 40%范围内的要求。标准相对偏差分别为7.3%~24.2%和4.4%~25.6%，可见本方法的精确度较高。

200mL正己烷：丙酮(1:1,v/v)浓缩至200 μ L，色谱分析没有发现谱峰与标准OCPs或PCBs标准谱峰重合，在GC分析时来自试剂的污染可以忽略。

同时，本方法还计算了信噪比S/N=3时，GC/ECD对被测OCPs和PCBs的检测限。OCPs中四种HCHs的检测限为0.018ng~0.049ng；三种DDTs的检测限为0.023ng~0.058ng；84种PCBs的检测限为0.084ng~1.85ng，可见本方法可以满足痕量分析的要求。

NAA的检测限为：Cl：50ng；Br：8ng；I：3.5ng。NAA分析Cl、Br和I的同时，进行 ^{24}Na ($E_{\gamma}=2754\text{keV}$)的测定，以检查纯化后的样品是否被无机卤素离子所污染。结果没有检测到 ^{24}Na 的存在，表明纯化后的样品中无机卤素离子已完全除去；

表 3 大气样品中有机氯农药测定方法的回收率和相对标准偏差

Table 3 Recovery and RSD of method for determine OCPs in atmosphere

化合物	回收率		相对标准偏差	
	颗粒物(%)	气态(%)	颗粒物(%)	气态(%)
a-HCH	115.5	110.4	17.3	8.2
HCB	111.4	96.8	7.3	8.4
b-HCH	119.0	129.0	7.3	12.2
g-HCH	119.8	83.4	11.2	18.2
d-HCH	88.6	98.4	11.6	24.2
Heptachlor	71.3	81.6	15.3	11.9
Aldrin	84.5	96.8	15.8	11.1
HeptachlorE	92.5	123.0	17.3	10.2
Oxychlordane	77.7	92.6	15.7	9.6
g-chlordane	72.7	109.0	17.5	8.9
a-chlordane	89.7	91.9	17.5	10.6
p,p'-DDE	99.2	68.7	17.5	10.9
Dieldrin	91.8	104.3	16.6	10.2
Endrin	79.1	69.8	15.8	8.2
Endosulfan2	81.6	78.0	16.0	23.4
p,p'-DDD	74.9	79.5	10.5	7.8
o,p'-DDT	89.9	73.7	11.6	9.5
p,p'-DDT	63.0	87.9	21.7	11.2
Mirex	67.0	70.5	14.5	11.4

表 4 大气样品中多氯联苯测定方法的回收率和相对标准偏差

Table 4 Recovery and RSD of method for determine PCBs in atmosphere

化合物	回收率		相对标准偏差	
	颗粒物(%)	气态(%)	颗粒物(%)	气态(%)
P4+10	93.5	84.4	6.3	15
P7+9	68.0	60.1	14.6	7.2
P6	81.3	77.0	18	13.3
P5+8	92.2	118.3	9.2	17.2
P19	93.8	74.6	8.1	13
P18+12	86.4	131.5	19.1	8
P13+17	81.9	99.6	14.8	12.5
P15	73.7	117.6	13.4	16.6
P16+32	79.7	67.3	9.5	12.1
P26	85.6	78.8	13.5	11.6
P31+28	78.9	74.7	7.9	10.5
P53	104.8	82.3	13.8	13
P33	98.7	77.9	11.3	9.1
P22	71.7	85.3	7.8	11.7
P46	85.5	71.0	19.6	12.8
P52	83.5	99.6	20.9	10.2
P40	68.4	75.7	7.7	10.6
P48+47	96.0	85.2	12.8	12.3
P44	61.4	94.8	12	11.3
P42	66.4	70.8	7.8	12.6
P71	65.8	90.4	14.4	6.4
P64+41	80.1	72.6	14.1	11.4
P100	71.3	93.7	8.5	12.8
P74	56.9	110.2	5.9	8.9
P70	63.5	102.0	13.2	15.6
P95	55.3	85.1	12.1	13.5
P66	94.3	65.8	12.2	12.9

2 有机卤素污染物分析方法的建立

表 4(续)

化合物	回收率		相对标准偏差	
	颗粒物(%)	气态(%)	颗粒物(%)	气态(%)
P91	72.9	65.9	7.8	11.9
P56	110.8	91.8	9	13.9
P60+92	128.1	87.4	11.4	5.8
P84	70.0	102.6	19.3	7.8
P80+101	98.2	89.7	14.4	12.5
P99	75.2	65.2	7.4	12.4
P119	100.7	88.8	10.3	11.8
P83	67.8	116.8	10.2	12
P97	74.4	110.7	10	12.1
P87	74.7	76.0	14.2	16.6
P81	80.0	93.1	17.6	14.4
P110	97.4	88.3	14.4	12.9
P77	87.9	110.4	14.6	15.1
P144	85.4	77.4	15.8	7.1
P149	83.3	107.3	12.4	12.5
P123	73.3	105.2	7.8	10.2
P118	81.4	75.1	15.3	13.3
P114+131	100.8	93.9	11.1	7.2
P153	79.0	105.4	13.4	11.1
P132	62.0	98.0	18.3	12
P105	78.2	60.5	17.9	18.7
P163	77.3	88.5	17.6	13.2
P138	89.0	88.9	10.8	10.2
P126	72.4	98.3	10.3	4.4
P128	85.8	91.2	6.4	12.1
P167	64.0	101.1	11.5	11.2
P174	82.9	80.0	18.5	8.5
P202	65.2	83.7	20.3	11.6

表 4(续)

化合物	回收率		相对标准偏差	
	颗粒物(%)	气态(%)	颗粒物(%)	气态(%)
P171	61.7	68.2	17	12.4
P156	76.5	74.3	17.3	12.9
P180	66.9	70.9	21.7	12.9
P200	124.3	92.6	19.2	25.6
P169	78.4	68.2	19.2	7.9
P199	91.9	67.2	14.9	8.1
P205	90.8	62.8	22.8	14.3

3 大气中有机卤素污染物总量的研究

3.1 前言

随着近代工业,尤其是石油化工、医药和农药等工业的迅速发展,有机化合物的产量和种类与日俱增。1950年,全世界人工合成化学物质的产量约700万吨,1985年已达到2.5亿吨。在产量增加的同时,有机化合物的数目种类也在成倍增长。在1880年,已知的有机化合物的种类仅为1.2万种,到了1978年增到了约500万种。目前美国化学文摘(CA)登记的有机化合物种类在1000万种以上,其中有10余万种进入环境^[80]。而这其中又包括一系列的有机卤素污染物,如有机氯农药(六六六(HCHs)、滴滴涕(DDTs)、氯丹(Chlordane)、七氯(Heptachlor)和六氯苯(HCB)等)、多氯联苯(PCBs)、多溴联苯(PBBs)和二噁英(PCDD/Fs)等。此类化合物绝大部分是由人工合成的,微生物还缺乏降解它们的酶系,因此,它们在环境中降解速度极慢,具有持久性。如DDT在环境中的半衰期可长达20年之久; pH为8的条件下, α -HCH和 γ -HCH在环境中的半衰期分别为26年和42年。此外,它们还具有低水溶性、高亲脂性以及可沿着食物链积累、放大的特性,因此尽管它们已被禁用了十几到二十几年之久,但其在全球范围的各种环境介质(大气、海洋、沉积物和土壤等)以及动植物组织器官和人体中仍然广泛存在。

大多数有机卤素污染物易在脂肪组织中发生生物蓄积,通过长时间持续作用于人体和生物,导致生物体内分泌紊乱、生殖及免疫机能失调,甚至引起整个生态系统的退化。一旦体内的污染物浓度超过了人体的可耐受剂量,将会出现中毒症状甚至死亡。概括而言,其危害主要表现为致癌、致畸和致突变。以致癌作用为例,全世界每年有500万人死于癌症。世界卫生组织认为,人类的癌症绝大部分是由环境因素引起的;而在环境因素中,由化学物质引起的癌症约占90%。

有机卤素污染物的传统分析方法包括气相色谱(GC)和色质联用(如GC/MS)等。这些方法只能针对其中某一种或几种特定的物质进行定性定量分析。有报道表明,色谱分析结果在可萃取有机氯化物(EOCI)总量中所占比例很小,通常低于20%^[62],其结果不能完全反映有机卤素污染物的实际水平。而中子活化分析(NAA)是目前精度很高并且可以同时测定Cl、Br和I的分析方法。

本章主要利用中子活化分析(NAA)测定研究北京地区大气中有机卤素污染物的水平,可萃取有机卤素(EOX)和持久性可萃取有机卤素(EPOX)的分布规律特征,从相关性角度探讨了有机卤素污染物的来源,分析了气象因素以及地域环境

特征对有机卤素污染物浓度的影响。

3.2 可萃取有机卤素污染物 (EOX)

3.2.1 可萃取有机卤素的含量与分布

表 5 大气颗粒物和气态中 EOX 的月浓度平均值(ng/m^3)

Table 5 The average concentration of EOX for every month in gas and particle phases(ng/m^3)

日期	EOCl		EOBr		EOI		EOX	
	颗粒物	气态	颗粒物	气态	颗粒物	气态	颗粒物	气态
07-4	760.50	2108.54	3.49	5.25	4.54	2.18	768.53	2115.97
07-5	747.31	1949.77	6.27	7.74	5.06	4.19	758.64	1961.7
07-6	314.74	952.72	5.24	4.72	3.54	2.72	323.52	960.16
07-7	482.88	1051.11	5.04	4.80	3.88	2.76	491.8	1058.67
07-8	615.34	2247.69	3.90	3.97	2.65	1.73	621.89	2253.39
07-9	492.10	1725.70	2.70	2.69	2.95	3.26	497.75	1731.65
07-11	203.68	1318.09	9.09	5.26	5.59	2.98	218.36	1326.33
07-12	324.32	848.22	9.01	4.69	6.78	2.19	340.11	855.1
08-1	716.87	373.94	6.96	2.35	14.06	2.56	727.89	378.85
08-2	161.61	488.11	7.97	5.38	12.06	2.73	171.64	496.22
08-3	273.58	284.20	2.44	7.21	14.38	2.60	280.4	294.01
08-4	337.02	726.44	3.67	2.00	2.67	1.24	343.36	729.68
08-5	203.28	835.39	2.16	2.69	1.83	1.35	207.27	839.43

注: $\text{EOX} = \text{EOCl} + \text{EOBr} + \text{EOI}$

大气中可萃取卤素污染物的浓度如表 5 所示,从表中可以看出,无论是气态还是颗粒物中,EOCl 的浓度含量都远远高于 EOBr 和 EOI 的浓度,每种 EOX(X=Cl,Br 或 I)浓度占三种 EOX 浓度之和的分数用 A_{EOX} 表示:

$$A_{\text{EOX}} = A_{\text{EOX}} / (A_{\text{EOCl}} + A_{\text{EOBr}} + A_{\text{EOI}}) \times 100\%$$

同期采集的大气颗粒物和气态样品中 A_{EOX} 值如图 2 和图 3 所示。在颗粒物和气态样品中 A_{EOCl} 分别达到 93.28%~98.96%和 96.66%~99.75%。可见,在北京地区大气所含 EOX 中,EOCl 为主要污染物。这与北京地区大气气溶胶中的 EOX 分布规律一致^[48],也与松叶等植物监测器^[81]中以及牛奶^[58]、苹果^[82]等食物样品中 EOX 的分布规律是一致的。Christina 等^[83]和 Kannan 等^[84]在分析水生生物样品

时,也得到了与上述同样的分布趋势。

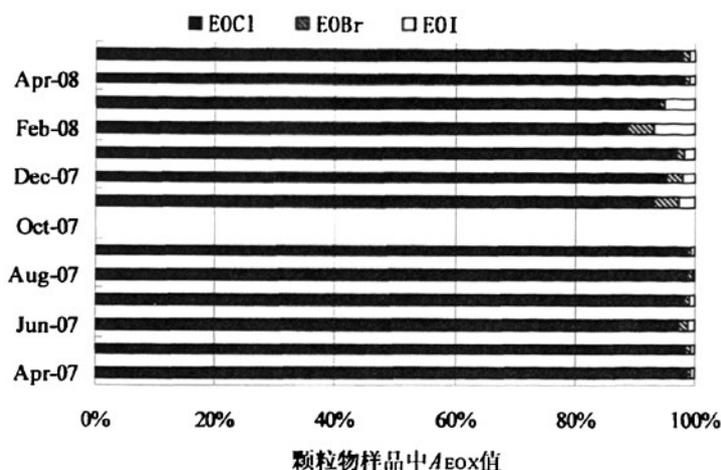


图 2 大气颗粒物样品中 EOX 的含量分布

Fig.2 The distribution of EOX in particle phases

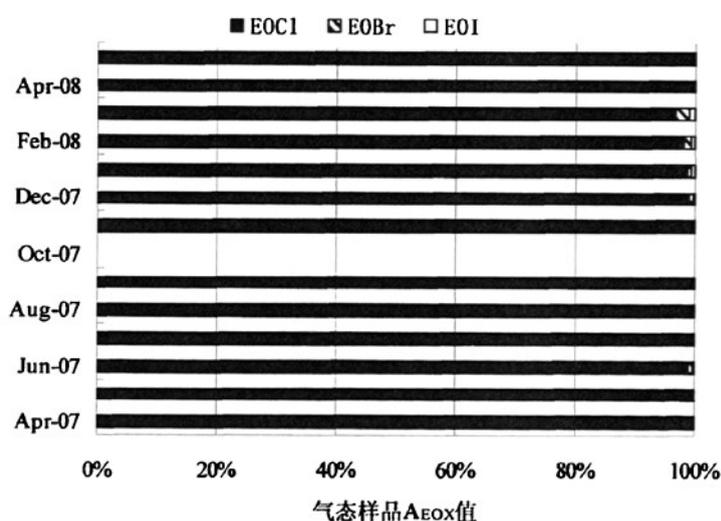


图 3 大气气态样品中 EOX 的含量分布

Fig.3 The distribution of EOX in gas phases

EOCl、EOBr 和 EOI 在大气中分布的差异,可能与以下几方面的因素有关:

(1)大气环境中有机卤素化合物主要为有机氯化物,因为大多数人为生产和天然产生的有机卤素化合物是有机氯化物, Laniewski等^[85]在分析雨、雪样品时发现,样品中可吸附有机卤素化合物主要为有机氯化物。Yokouchi^[86]和Robert等^[87]在研究大气中氯甲烷的来源时发现,大气中最主要的有机卤素化合物为人为和天然产生的氯甲烷,天然产生的氯甲烷:溴甲烷约为20:1;

(2)人类的工业活动，如纸浆的漂白、饮用水的氯化、污水的处理以及固体垃圾的焚烧等过程产生的有机卤素化合物，主要为有机氯化物；

(3)含同样数目卤素原子的卤化物，有机氯化物比有机溴、碘化合物更易于挥发进入大气；

(4)环境中有机氯化物可能比有机溴、碘化合物更难于降解和转化。

3.2.2 可萃取有机卤素的相关性分析

3.2.2.1 颗粒物和气态样品中 EOX 的相关性分析

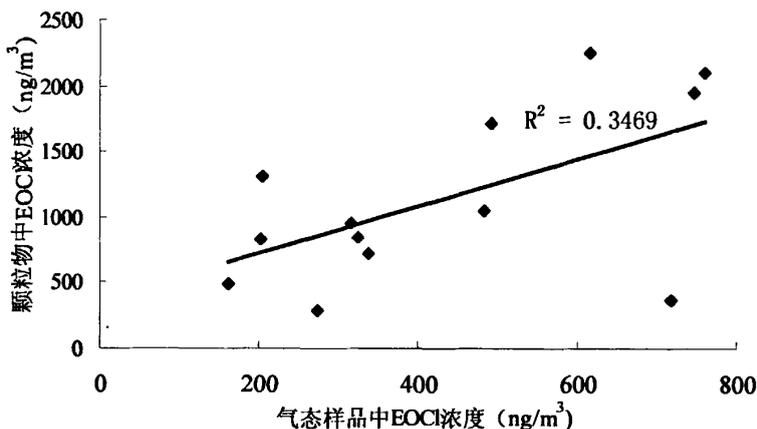


图 4 颗粒物和气态样品中 EOCl 关系

Fig.4 Relation of EOCl in particle and gas phases

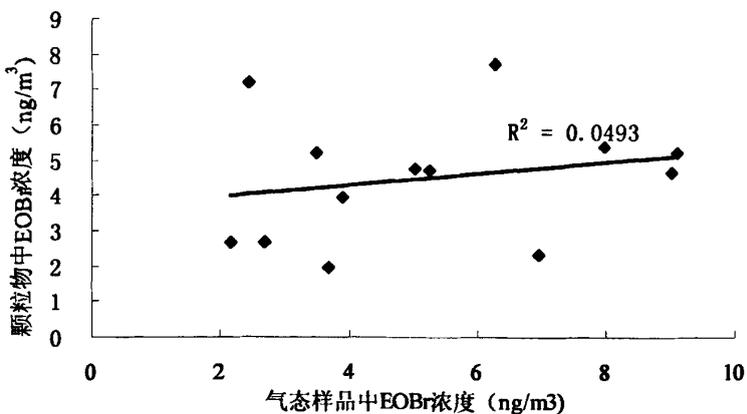


图 5 颗粒物和气态样品中 EOBr 关系

Fig.5 Relation of EOBr in particle and gas phases

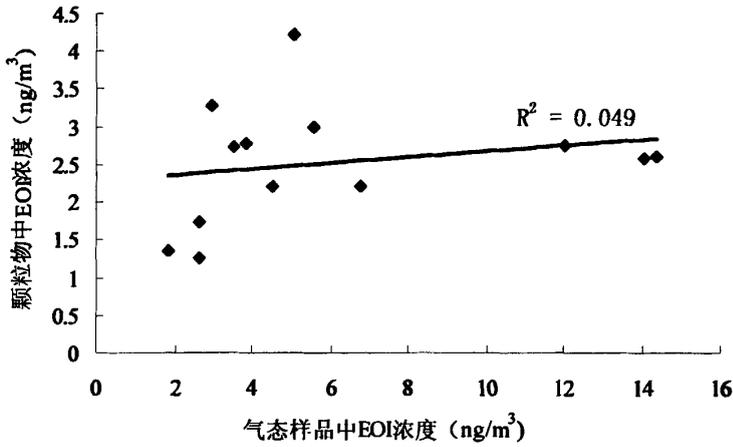


图6 颗粒物和气态样品中 EOI 关系

Fig.6 Relation of EOI in particle and gas phases

图 4, 5, 6 分别给出了气态和颗粒态大气样品中 EOC1、EOBr 和 EOI 的相关性图, 从图中, 我们可以看出, 气态和颗粒物中 EOBr 和 EOI 基本上没有相关性, 说明气态和颗粒物中 EOBr 和 EOI 有不同的来源。而气态和颗粒物中 EOC1 的相关性虽然也不好, 但还是有一定的相关性。EOC1 的浓度比较大, 来源也比较复杂多样, 从图中我们推测, 气态和颗粒物中的 EOC1 既有不同的来源, 也可能有一部分有着相同的来源。

3.2.2.2 EOC1、EOBr 和 EOI 三者之间的相关性分析

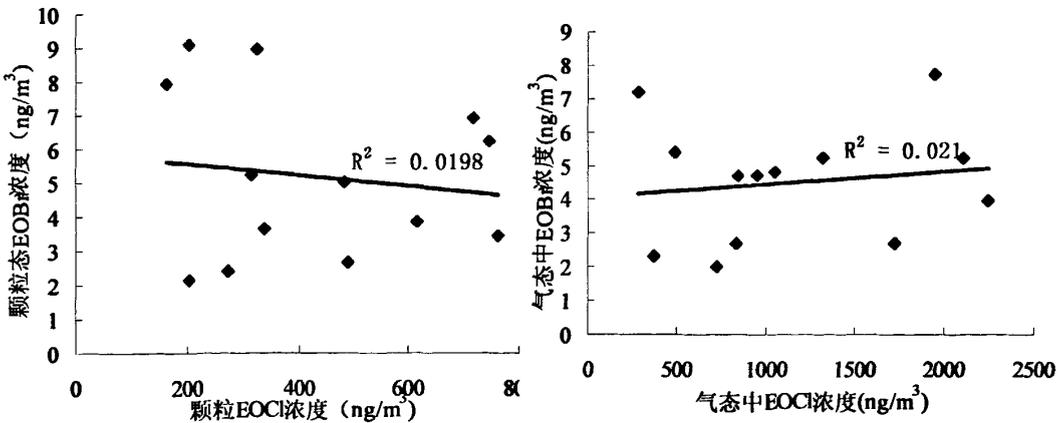


图7 颗粒物和气态样品中 EOC1 与 EOBr 的关系

Fig.7 Relation of EOC1 and EOBr in particle and gas phases

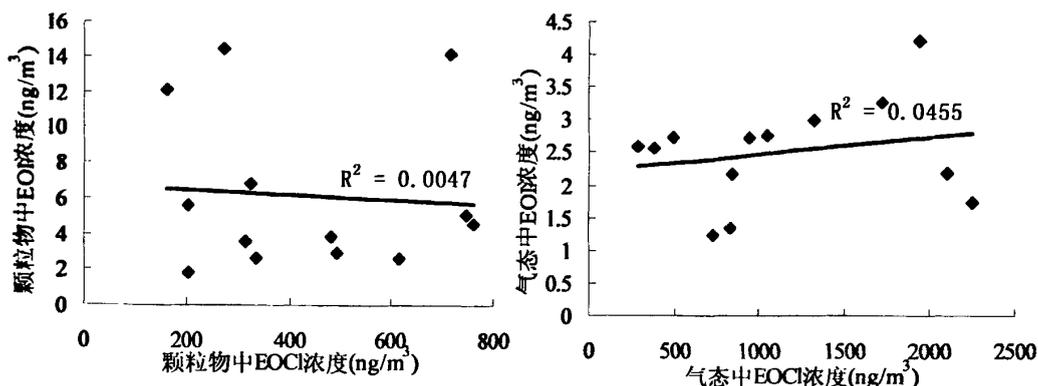
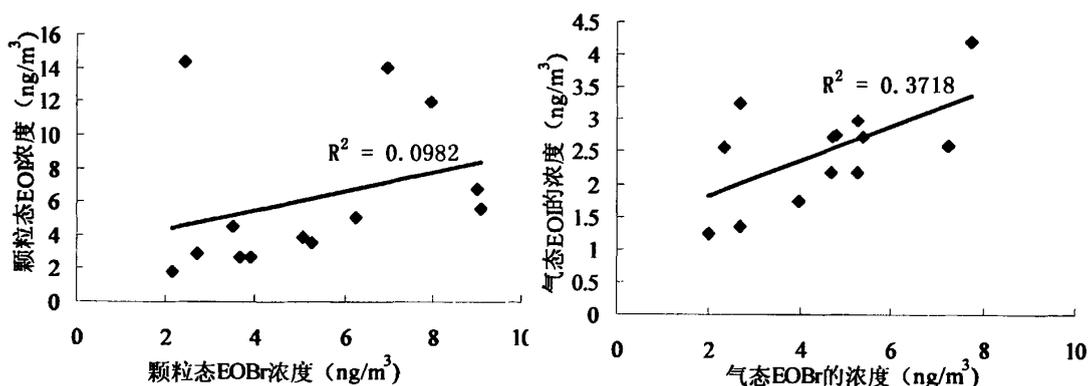


图 8 颗粒物和气态样品中 EOCi 与 EOI 的关系

Fig.8 Relation of EOCi and EOI in particle and gas phases

图 7 和 8 为颗粒物及气态样品中 EOCi 与 EOB_r 和 EOI 的相关性图，从图中可以看出无论是气态还是颗粒物中 EOCi 与其它两者之间基本上都没有相关性。说明有机氯污染物与有机溴和有机碘之间都没有相同的来源。图 9 为颗粒物及气态样品中可萃取有机溴和有机碘之间的相关性图，从图中可以看到，颗粒物中两者没有相关性，而在气态样品中，两者有一定的相关性，说明在气态样品中，可萃取有机溴和有机碘可能有一些相同的来源。

图 9 颗粒物和气态样品中 EOB_r 和 EOI 关系Fig.9 Relation of EOB_r and EOI in particle and gas phases

3.3 可萃取持久性有机卤素污染物 (EPOX)

3.3.1 可萃取持久性有机卤素的含量与分布

表 6 为可萃取持久性有机卤素污染物的月平均浓度值，从表中可以看到，在可萃取持久性有机卤素污染物中，与总的可萃取有机卤素中一样，有机氯含量远远高于有机溴和有机碘的含量。从图 10 和 11 中可以看到他们各自的含量分布，

在颗粒物和气态样品中 EPOCI 的含量分别达到 87.94%~99.49% 和 94.88%~99.63%。EPOBr 在颗粒物和气态样品中含量分别为 0.25%~4.24% 和 0.20%~1.41%，EPOI 在颗粒物和气态中含量为 0.26%~7.82% 和 0.13%~3.7%。

表 6 大气颗粒物和气态中 EPOX 的月浓度平均值(ng/m^3)

Table 6 The average concentration of EPOX for every month in gas and particle phases(ng/m^3)

日期	EPOCI		EPOBr		EPOI		EPOX	
	颗粒物	气态	颗粒物	气态	颗粒物	气态	颗粒物	气态
07-4	46.12	34.75	0.45	0.12	0.45	0.24	47.02	35.11
07-5	96.98	52.23	0.61	0.35	0.40	0.85	97.99	53.43
07-6	63.20	162.17	0.61	0.82	0.63	0.93	64.44	163.92
07-7	167.63	375.44	0.75	0.75	0.99	0.82	169.37	377.01
07-8	167.49	286.23	0.42	0.69	0.44	0.38	168.35	287.3
07-9	44.28	252.72	0.27	0.37	0.27	0.38	44.82	253.47
07-11	34.34	30.84	0.81	0.22	1.78	0.61	36.93	31.67
07-12	24.86	41.72	1.20	0.38	2.21	0.49	28.27	42.59
08-1	27.75	19.47	0.98	0.29	1.13	0.76	29.86	20.52
08-2	33.23	73.29	1.16	0.36	1.17	0.60	35.56	74.25
08-3	22.98	67.45	0.43	0.50	0.53	0.27	23.94	70.22
08-4	52.79	56.22	0.25	0.26	0.38	0.47	53.42	56.95
08-5	97.79	61.33	0.45	0.29	0.33	0.71	98.57	62.33

注：EPOX=EPOCI+EPOBr+EPOI

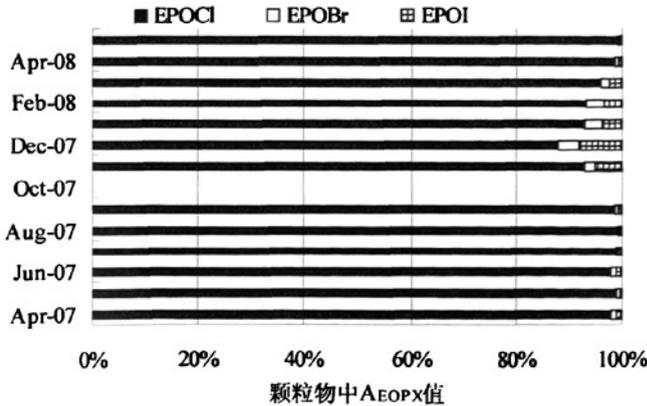


图 10 大气颗粒物样品中 EPOX 的含量分布

Fig.10 The distribution of EPOX in particle phases

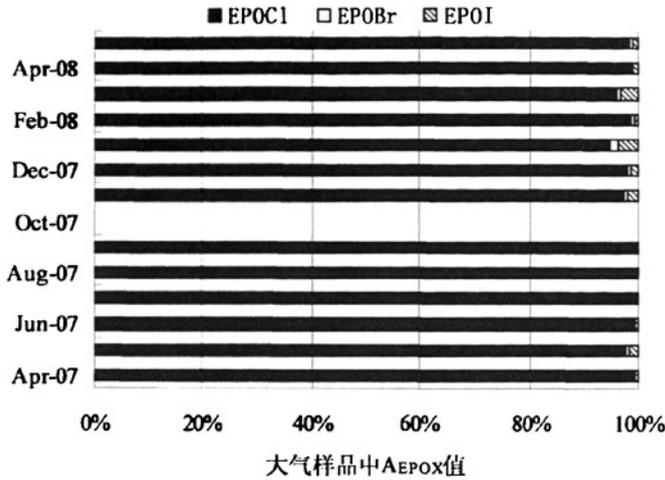


图 11 大气气态样品中 EPOX 的含量分布

Fig.11 The distribution of EPOX in gas phases

每种 EOX(X=Cl,Br 或 I)浓度占三种 EOX 浓度之和的分数用 A_{EOX} 表示:

$$A_{EOX} = A_{EOX} / (A_{EOCl} + A_{EOBr} + A_{EOI}) \times 100\%$$

3.3.2 可萃取持久性有机卤素的相关性与来源分析

3.3.2.1 颗粒物和气态样品中 EPOX 的相关性分析

图 12,13,14 为颗粒物和气态样品中 EPOCl, EPOBr 和 EPOI 的相关性图, 从图中可以看出 EPOCl 在颗粒物和气态样品中有一定的相关性, 说明大气两种状态中存在的 EPOCl 可能有相似或相同的来源。而 EPOBr 和 EPOI 在颗粒物和气态样品中基本上没有相关性, 说明它们可能有不同的来源。

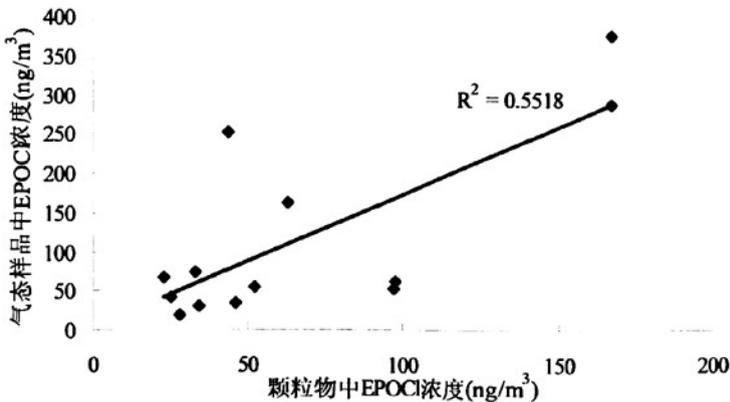


图 12 颗粒物和气态样品中 EPOCl 关系

Fig.12 Relation of EPOCl in particle and gas phases

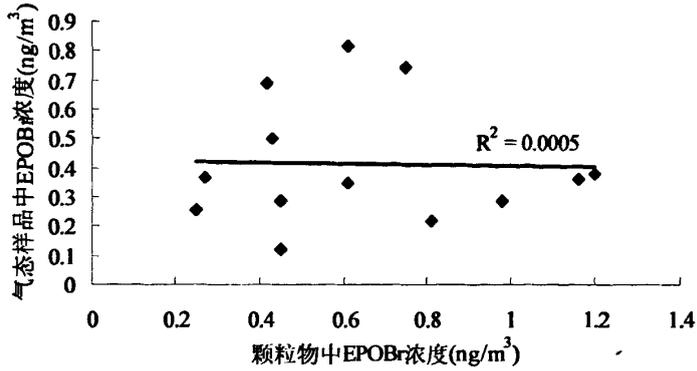


图 13 颗粒物和气态样品中 EPOBr 关系

Fig.13 Relation of EPOBr in particle and gas phases

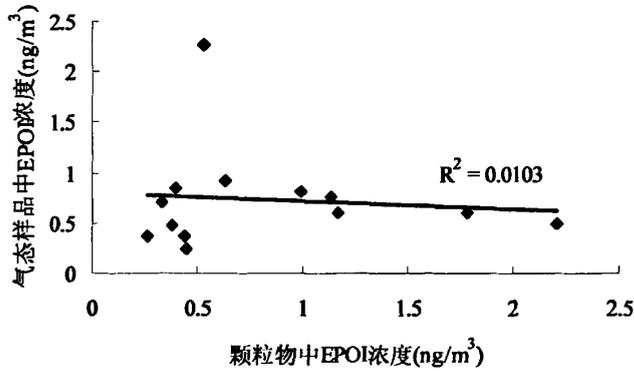


图 14 颗粒物和气态样品中 EPOI 关系

Fig.14 Relation of EPOI in particle and gas phases

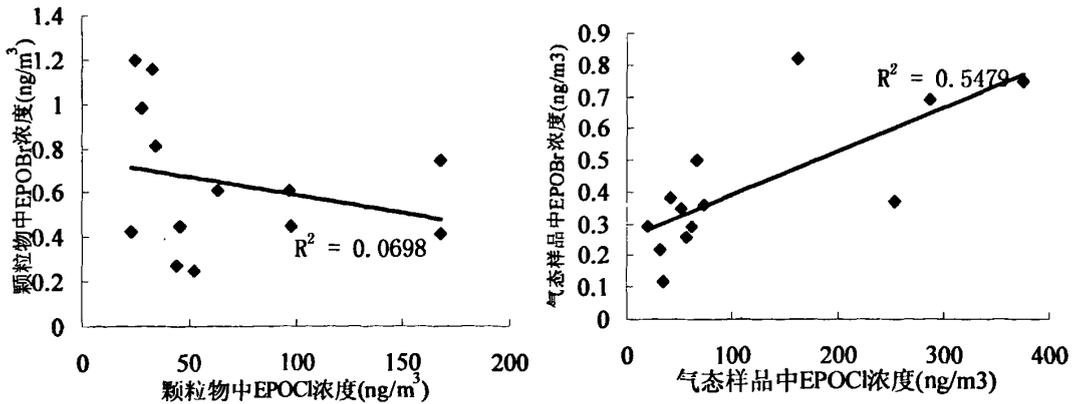


图 15 颗粒物和气态样品中 EPOCl 和 EPOBr 关系

Fig.15 Relation of EPOCl and EPOBr in particle and gas phases

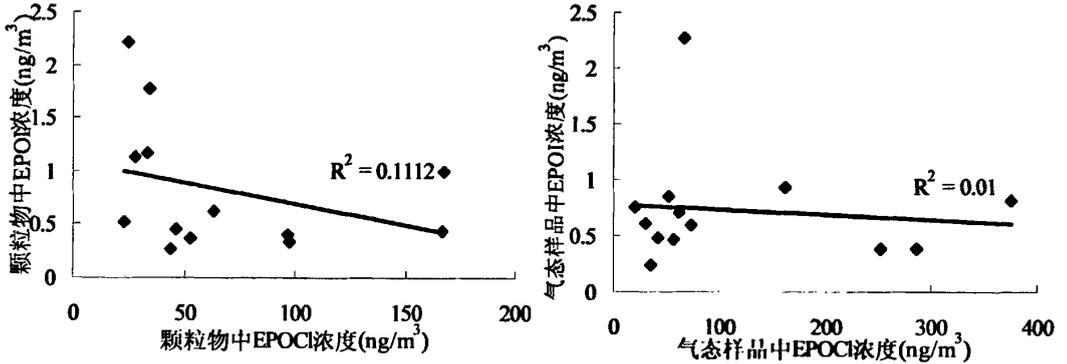


图 16 颗粒物和气态样品中 EPOCI 与 EPOI 的关系

Fig.16 Relation of EPOCI and EPOI in particle and gas phases

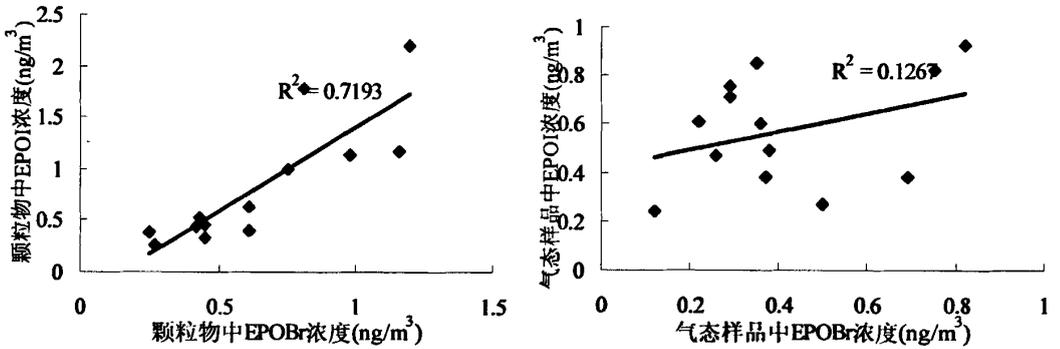


图 17 颗粒物和气态样品中 EPOBr 与 EPOI 的关系

Fig.17 Relation of EPOBr and EPOI in particle and gas phases

图 15, 16, 17 分布为颗粒物和气态样品中 EPOCI, EPOBr 和 EPOI 三种持久性有机卤素污染物的相关性图, 从图中可以看出, 只有气态的 EPOCI 和 EPOBr 及颗粒物中的 EPOBr 和 EPOI 有比较强的相关性, 其他的都没有相关性, 说明它们没有相同的来源, 颗粒物中 EPOBr 和 EPOI 有很强的相关性, 说明它们可能有相似或相同的来源。

3.3.2.2 可萃取持久性有机卤素的来源分析

图 18, 19, 20 为颗粒物和气态样品中 EPOCI, EPOBr 和 EPOI 浓度随时间(温度)变化趋势, 从图 18 中可以看出无论是颗粒物还是气态中 EPOCI 都受温度影响, 从前面所分析的相关性来看, 它们有一定的相关性, 说明颗粒物和气态中 EPOCI 可能有相同的来源。气态中 EPOCI 浓度要高于颗粒物中 EPOCI 浓度, 它们都随温度的升高, 浓度变大, 都在七月份达到最大, 这与我们本实验中获得有机氯农药和多氯联苯的规律相同。由此我们推测, 大气中的持久性有机氯污染物

主要是来自人为污染源,如有机氯农药和多氯联苯的使用等。它们的蒸汽压较低,夏季随着温度的升高,从土壤或沉积物中挥发进入大气,使得大气中的 EPOCl 浓度升高。

从图 19 和 20 我们可以看到,气态样品中 EPOBr 和 EPOI 浓度受时间变化的影响都不是很明显,但是颗粒物中两者受时间变化的影响都比较大,且比较一致,都是冬季浓度偏高,11~2 月份的浓度明显高于全年其他月份。从前面相关性的分析中我们也可以看到, EPOBr 和 EPOI 的相关性很强,说明它们可能有相同的来源。这与 Bregalski 等^[88]的研究结果一致,即大气中溴碘的浓度在冬季较高,这可能与 12 月份到 3 月份之间北京冬季供暖有关,在此期间燃煤燃油的增加导致了大气中有机溴碘污染物浓度的增加,而燃料的燃烧正是有机溴碘污染物的一个重要来源^[89]。

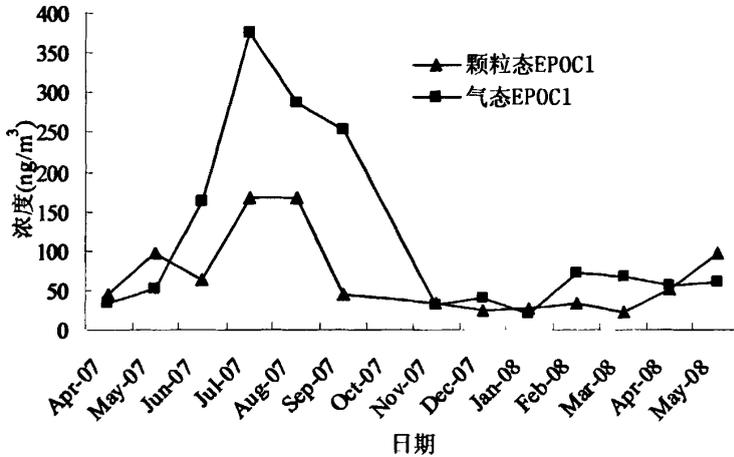


图 18 颗粒物和气态样品中 EPOCl 浓度

Fig.18 Concentration of EPOCl in particle and gas phases

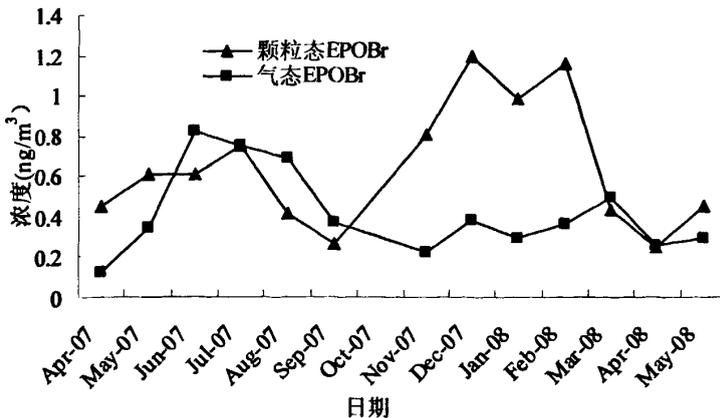


图 19 颗粒物和气态样品中 EPOBr 浓度

Fig.19 Concentration of EPOBr in particle and gas phases

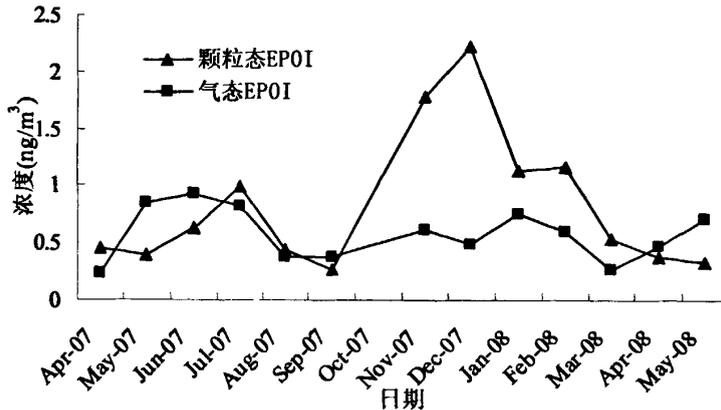


图 20 颗粒物和气态样品中 EPOI 浓度

Fig.20 Concentration of EPOI in particle and gas phases

3.4 EOX 和 EPOX 的相关性研究及来源分析

3.4.1 大气中 EOX 和 EPOX 的化学成分及性质

从表 6 和 7 中 EOX 和 EPOX 浓度可以计算出大气颗粒物中 EPOCI/EOCI, EPOBr/EOBr 和 EPOI/EOI 比值的平均值分别为 17.78%, 12.77%和 15.77%, 气态样品中 EPOCI/EOCI, EPOBr/EOBr 和 EPOI/EOI 比值的平均值分别为 11.60%, 10.23%, 24.94%, 这说明大气中的 EOX 绝大部分是酸溶或是酸不稳定的化合物。

此次实验利用 GC/ECD 测定的有机卤素化合物, 包括 4 种 HCH, 4 种 DDT 及其降解产物、六氯苯、七氯、氯丹、灭蚁灵等有机氯农药和 84 种 PCB, 它们均不溶于硫酸, 属于持久性可萃取有机氯化物。根据所测结果, 分别计算被测 HCHs, DDTs, PCBs, 六氯苯, 七氯, 氯丹, 灭蚁灵等中的所含氯元素的含量, 并求和, 即为已知有机卤素污染物中所含氯元素的总量。通过计算可知, 以上测定的已知有机卤素化合物中所含氯元素的总量仅占到总可萃取有机氯元素 (EOCI, NAA 法测得) 的 3%~9%。这说明颗粒物样品中绝大部分的有机氯化物为未知成分。

有研究表明, 松叶中有机氯农药和 PCBs 所含有的氯仅占 EOCl 的 0.2%~6.9%^[81], 可见 EOCl 中主要的有机氯化物为未知成分。先前对来自 Bornholm 的鱼类和沉积物的研究也表明, 鱼类样品中只有 10%~15%的氯, 沉积物中约有 5%的氯来自已知的有机氯化物^[90]。Kannan 等^[91]在研究美国一废弃氯碱排污口沼泽地的生物样品时发现, 鱼类样品中约有 5%~25%的 EOCl 为已知有

机氯污染物，鸟类样品中约有 1%~14% 的 EOC1 为已知的污染物。海洋生物样品中约有 2%~18% 的 EOC1 为已知污染物^[92]，蓝鲸脂肪中约有 45% 的 EOC1^[93] 为已知有机氯污染物。来自日本人体脂肪组织中的 EOC1，约有 59% 为 PCBs、DDTs 和 HCHs^[92]。说明人体及动物等生物体内容易通过食物链积累有机氯污染物，尤其是像有机氯农药 (DDTs, HCHs 等) 和多氯联苯等人为合成的持久性的有机污染物。

3.4.2 大气中 EOX 和 EPOX 的相关性分析

图 21,22,23 为大气颗粒物和气态样品中总萃取有机卤素和持久性有机卤素之间的相关性图，从图中可以看到无论是气态还是颗粒物中，总有机氯和持久性有机氯之间以及总有机碘和持久性有机碘之间相关系数都很小，基本上没有相关性，说明它们可能没有相同的来源。但是颗粒物中，总有机溴和持久性有机溴污染物之间则有很强的相关性，说明它们可能有相同的或比较相似的来源。

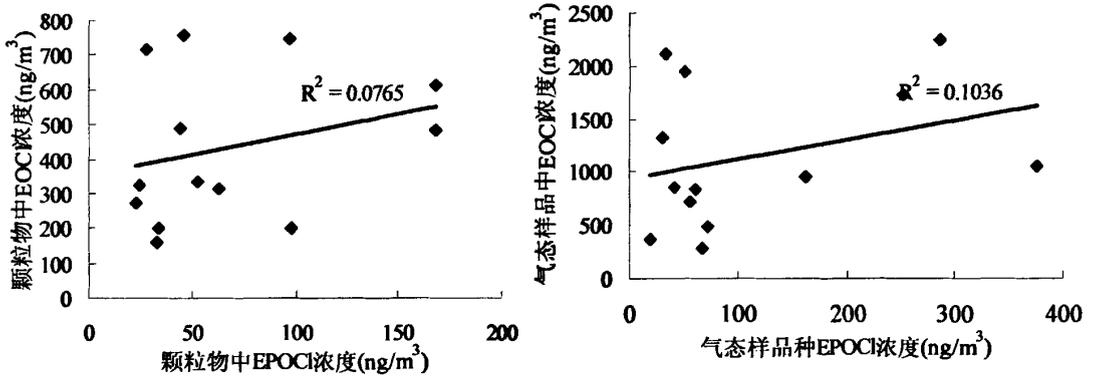


图 21 颗粒物和气态样品中 EOCl 与 EPOCl 的关系

Fig.21 Relation of EPOCl and EOCl in particle and gas phases

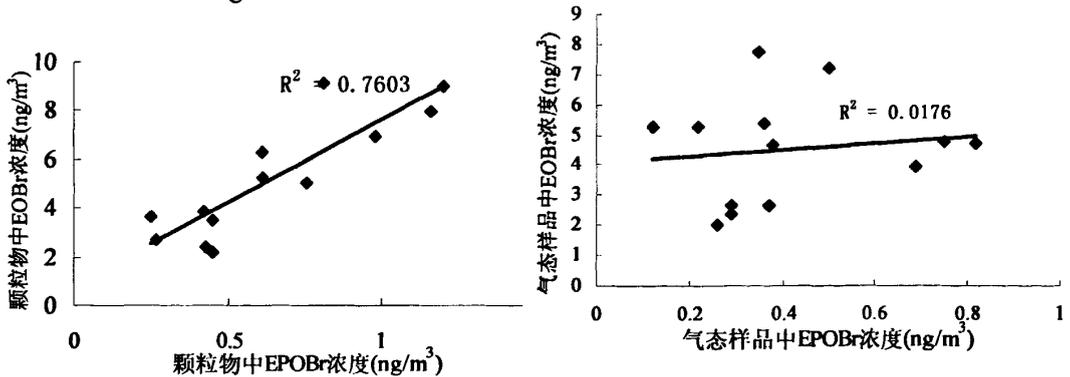


图 22 颗粒物和气态样品中 EOBr 与 EPOBr 的关系

Fig.22 Relation of EOBr and EPOBr in particle and gas phases

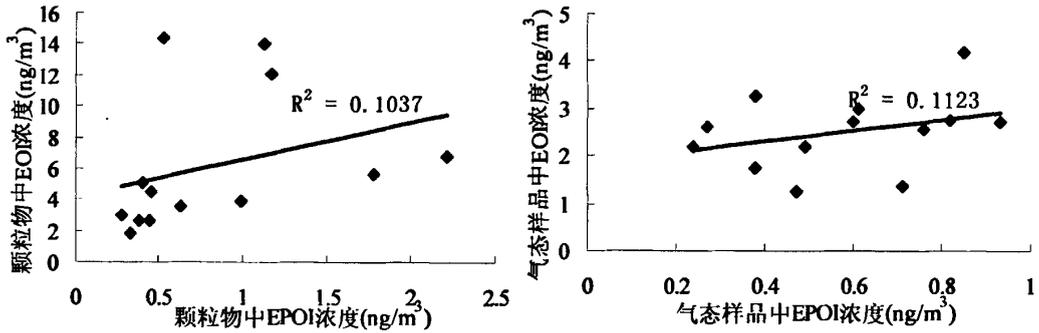


图 23 颗粒物和气态样品中 EOI 与 EPOI 的关系

Fig.23 Relation of EOI and EPOI in particle and gas phases

3.4.3 有机卤素污染物的来源分析

从前面有机卤素之间的相关性分析可以看出, EOCI 在颗粒物和气态样品中有一定的相关性, EPOCI 在颗粒物和气态样品中也有一定的相关性, 但是 EOCI 和 EPOCI 无论在颗粒物还是气态中都没有相关性, 说明 EOCI 和 EPOCI 来源的来源不同。但是 EOCI 和 EPOCI 各自在颗粒物和气态样品中可能有相同的来源。EOCI 在大气中的浓度含量比较高, 来源也比较复杂, 既有来自人为的有机氯污染物, 也有自然源。EPOCI 只占 EOCI 含量很少的一部分, 且大部分来自于人为的污染源, 如有机氯农药、多氯联苯等的使用。

从相关性分析图中还可以看出, 颗粒物中 EPOBr 和 EPOI 有很强的相关性, 且两者都是在冬季浓度较大, 两者可能有相同的来源, 可能是与北京冬季供暖有关, 在此期间燃煤燃油的增加导致了大气中有机溴碘污染物浓度的增加, 燃料的燃烧正是有机溴污染物的一个重要来源^[89]。EPOI 大多由人类活动产生, 主要来自于燃料的燃烧, 煤炭和石油燃烧释放的碘化合物总量每年大约为 0.02Tg^[94], 此外 CF₃I 等作为 halons 灭火器的替代品被使用, 目前已经被讨论禁止使用。

从前面还可以看出, 气态样品中 EOBr 和 EOI 有一定的相关性, 说明它们可能有相似的来源。大气中的 EOI 主要来自于海洋, 其产生的机理还不是很清楚, 目前研究认为可能来自于海洋生物的代谢和光化学反应, 这些化合物主要由一些小分子组成, 大多以气态形式存在, 如 CH₃I, CH₂ClI, CH₂I₂ 等, 在大气中存在时间较短, 一般约几天^[95]。在海洋鱼类样品中, EOBr 主要为三酰基甘油 (triacylglycerols) 和固醇脂酯 (sterol ester)^[96]。Tinsley 和 Lowry 等^[97]发现, 60%~80% 的 EOBr 为含溴的脂肪酸。大气中的有机溴和有机碘化合物的来源还需进一步研究。

另外, 颗粒物中 EOB_r 和 EPOB_r 有比较强的相关性, 说明它们可能有相似的来源。环境中的有机溴化合物来源极其复杂, 主要有天然源和人为源, 人为有机溴化合物主要有多溴联苯(PBBs)和多溴代二苯醚(PBDE)等, 主要作为防火阻燃剂, 多应用于家用电器, 计算机中的塑料, 室内装潢中的泡沫塑料, 地毯和布料之中。在电子垃圾的处理及城市垃圾的焚烧过程中会大量生成, 但是有关此方面的报道还很少, 因此要确定北京地区大气中有机溴化合物的来源还需要做进一步的研究。

3.5 小结

1. 无论在气态还是在颗粒物中, 有机氯污染物的浓度含量都远远高于有机溴和有机碘污染物的浓度含量, EOC_l 在颗粒物和气态样品中浓度分别占总 EOX 浓度的 93.28%~98.96%和 96.66%~99.75%, EPOC_l 在颗粒物和气态样品中浓度分别占总 EPOX 浓度的 87.94%~99.49%和 94.88%~99.63%。说明在有机卤素污染物中, 绝大部分是有机氯污染物。

2. 在大气颗粒物中 EPOC_l/EOC_l, EPOB_r/EOB_r 和 EPOI/EOI 比值的平均值分别为 17.78%, 12.77%和 15.77%, 气态样品中 EPOC_l/EOC_l, EPOB_r/EOB_r 和 EPOI/EOI 比值的平均值分别为 11.60%, 10.23%, 24.94%, 这说明大气中的 EOX 绝大部分是酸溶或是酸不稳定的化合物。

3. 气相色谱分析所测有机氯污染物中所含氯元素的总量仅占到总可萃取有机氯元素(EOC_l, NAA 法测得)的 3%~9%。这说明大气中绝大部分的有机氯化物为未知成分。

4. 气态样品中 EPOC_l 和 EPOB_r 有一定的相关性, 说明它们可能会有些相似的来源。总有机氯污染物和有机溴及有机碘污染物的相关性都不明显, 有机氯污染物的浓度较大, 成分也比较复杂, 所以其所有成分的来源分析仍是一个很艰巨的任务。

5. 颗粒物中 EPOB_r 和 EPOI 的相关性比较强, 且两者都是在冬季浓度值达到最大, 说明可能有相同或相似的来源, 可能是来自北京冬季供暖期间燃料的燃烧。气态的 EPOB_r 和 EPOI 相关性不明显, 它们可能有不同的来源。

6. 气态样品中 EOB_r 和 EOI 有一定的相关性, 说明它们可能有相同或相似的来源。有机溴和有机碘污染物的成分也比较复杂, 其具体的来源有待进一步研究。

4 大气中有机氯污染物的种态分析

4.1 前言

有机氯污染物主要包括多氯取代苯、有机氯农药(OCPs)、多氯联苯(PCBs)和多氯代二苯并二恶英/呋喃(CPDD/Fs)等类化合物,是首批被列入《关于持久性有机污染物(POPs)的斯德哥尔摩公约》受控清单的12种POPs中的几种。这类化合物与常规污染物不同,其显著特征有:(1)难降解性;(2)亲脂憎水性;(3)半挥发性和长距离迁移性;(4)高毒性。因此,许多国家都将含氯有机污染物作为环境优先重点控制污染物加以控制。例如,美国环保局公布的129种有毒有机化学品的“黑名单”中,含氯有机污染物有70多种;在我国环境优先污染物“黑名单”中公布的58种有毒有机物中,包括含氯有机污染物20多种^[98]。

由此可见,含氯有机污染物的污染在世界范围内普遍存在,并受到各个国家政府的高度重视。本研究主要考察了部分有机氯农药和多氯联苯在北京石景山区大气中的污染情况,揭示了含氯有机污染物的污染特征和来源。

4.2 有机氯农药(OCPs)

有机氯农药由于其具有“三致”作用(致癌、致畸、致突变),以及其难降解、易于在生物体内富集等特性,一直以来都是世界各国重点控制的污染物,《斯德哥尔摩公约》中提出的首批12种受控制的持久性有机污染物中,有机氯农药占到了9种。有机氯农药曾因广谱、高效、廉价、急性毒性小而在我国上个世纪50-80年代广泛使用,据报道,在1980年以前我国所使用的农药中,有机氯农药占到了约80%。尽管我国已禁止使用有机氯农药已有了20多年的历史,但由于其环境持久性,至今有机氯农药如DDTs、HCHs、氯丹和七氯等在我国土壤^[99]、地表水^[100]、沉积物^[101]、食品^[102]和大气中^[103-105]仍被广泛地检出,且在部分环境样品中含量仍远远高于发达国家。

城市大气中的有机氯农药对居民的身体健康具有潜在影响,近年来,针对大气颗粒物中有机氯农药的含量进行了广泛的研究^[103,104,107,108],有机氯污染物一般具有较高的蒸汽压,其在气态中的浓度相对较高,而在颗粒物中的浓度较低^[106],本研究针对北京石景山区大气中气态和颗粒物中各种有机氯农药的含量、环境行为和来源进行了系统的研究。

4.2.1 有机氯农药的检测结果与分析

表 7 大气颗粒物和气态中有机氯农药的浓度分布

Table 7 The distribution of OCPs in gas and particle phases

名称	检出率(%)		范围/(pg/m ³)		平均含量/(pg/m ³)	
	颗粒物	气态	颗粒物	气态	颗粒物	气态
α -HCH	100	100	1.53~26.12	11.29~333.65	7.86	105.62
β -HCH	64.71	100	N.D.~9.69	3.11~146.43	9.09	38.75
γ -HCH	100	100	8.28~77.16	32.12~930.93	28.86	225.88
δ -HCH	47.06	77.78	N.D.~10.54	N.D.~94.72	5.13	23.18
Σ HCH					50.94	393.42
HCB	94.12	100	N.D.~28.99	3.77~69.36	9.91	20.63
Heptachlor	82.35	100	N.D.~16.34	2.29~60.06	5.25	15.98
Heptachlor-e	76.47	78.95	N.D.~18.24	N.D.~4.77	6.77	2.50
Aldrin	70.59	100	N.D.~19.87	0.56~23.91	5.80	7.24
Oxychlordane	70.59	88.89	N.D.~17.18	N.D.~5.41	4.50	2.32
g-Chlordane	47.06	94.44	N.D.~13.31	N.D.~15.57	6.02	5.01
a-Chlordane	52.94	83.33	N.D.~15.80	N.D.~30.16	5.52	8.47
Endosulfan	58.82	88.89	N.D.~11.12	N.D.~52.88	3.94	8.20
p,p'-DDE	76.47	100	N.D.~14.88	0.64~232.37	4.35	54.40
p,p'-DDD	88.24	83.33	N.D.~11.40	N.D.~239.71	4.23	31.97
o,p'-DDT	100	100	1.50~11.26	0.82~113.98	3.74	21.73
p,p'-DDT	100	100	0.97~21.18	1.21~89.32	7.19	16.72
Σ DDT					19.51	124.82
Mirex	76.47	83.33	N.D.~11.74	N.D.~3.26	4.02	1.52
Σ OCPs					122.19	590.12

注: N.D.为未检出; Σ HCH= α -HCH+ β -HCH+ γ -HCH+ δ -HCH; Σ DDT=p,p'-DDE+ p,p'-DDD+ o,p'-DDT+ p,p'-DDT; Σ OCPs= Σ HCH+ Σ DDT + HCB+ Heptachlor+ Heptachlor-e+ Aldrin+ Oxychlordane+ g-Chlordane+ a-Chlordane+ Endosulfan+ Mirex

表 7 为总有机氯农药在大气中总的浓度分布情况。从表中可以看出, 大气气态样品中有机氯污染物的含量远高于颗粒物中, 占总有机氯污染物含量的

83.06%，说明大部分有机氯污染物都以气态形式存在于空气中。从表中还可以看出，六六六和滴滴涕含量在有机氯农药中占绝对优势，两者之和在气态和颗粒物中分别占总有机氯污染物含量的 87.82%和 57.02%，说明空气中六六六和滴滴涕是城区大气中有机氯农药类 POPs 物质污染的主要物质。六氯苯、七氯、艾氏剂、氯丹等在大气中的检出率也较高，是北京市大气中普遍存在的持久性有机污染物，但是它们的含量都相对较低。

4.2.2 HCHs

自从上世纪五十年代到1983年禁止生产和使用前，HCHs一直是我国产量最大、施用量最多的有机氯农药。三十多年间，我国共生产HCHs约490多万吨，占全世界产量的三分之一^[109]。我们对采自大气中气态和颗粒物(总悬浮颗粒物，TSP)中有机氯农药进行分析，结果见表8。从表中可看出，京区大气中气态和颗粒物中总HCHs的含量范围分别46.52pg/m³~1505.73pg/m³和9.81pg/m³~123.51pg/m³，总平均含量分别为393.42pg/m³和50.94pg/m³。颗粒物中HCHs占大气中总HCHs的11.46%，这表明大气中HCHs主要以气态形式存在，这也符合HCHs的高蒸汽压的物化性质。颗粒物中HCHs的含量与吴等^[50]研究结果相比，京区大气颗粒物中HCHs的含量有下降。所不同的是，美国等地大气颗粒物中未检测出HCHs的存在，只在气态样品中检测到 α -HCH， γ -HCH^[110]，说明京区大气中颗粒物的污染高于国外。气态HCHs的含量与美国各地相比，京区大气气态中HCH总含量分别是美国各地的3.82~10.65倍，可以推断我国大气气态中HCH的污染也高于发达国家。

历史上所大量施用的工业品HCHs，各异构体的含量分别约为 α -HCH:55%~80%、 β -HCH:5%~14%、 γ -HCH(林丹):12%~14%、 δ -HCH:2%~10%和其他少量有机氯化合物。据报道，一般应用 α -HCH/ γ -HCH的比值来判断HCHs的使用历史情况，并判断是否有新HCHs的输入。由于HCHs各异构体的物化性质稍有差异，其在颗粒物和气态中的分布受诸多因素的影响。在本研究中颗粒物中 γ -HCH浓度最高， β -HCH次之， δ -HCH最低，而在气态样品中，同样浓度最高的也是 γ -HCH， α -HCH次之， δ -HCH最低，这由于 α -HCH的挥发性强，气相中的浓度比较大有关。气态和颗粒物中 α -HCH/ γ -HCH的浓度比值分别为0.27~1.05和0.02~1.17，此比值低于历史上大量施用的工业HCHs，表明京区大气中HCHs不仅来自历史施用的残留，近期大气中也有 γ -HCH的输入，徐等^[111]在研究京区松针中OCPs和康^[112]等在分析官厅水库中OCPs，均表明京区环境中新近有 γ -HCH的输入。

表 8 大气颗粒物和气态样品中六六六的浓度 (pg/m^3)Table 8 The concentration of HCHs in gas and particle phases (pg/m^3)

日期	α -HCH		β -HCH		γ -HCH		δ -HCH		Σ HCH	
	颗粒物	气态	颗粒物	气态	颗粒物	气态	颗粒物	气态	颗粒物	气态
07-3	7.85	26.63	9.25	6.74	8.28	39.3	4.64	13.1	30.02	85.73
07-4	9.2	100.6	2.08	23.08	9.71	158.6	3.98	10	24.96	292.3
07-5	7.58	42.01	4.27	58	8.37	81.53	4.41	22.8	24.63	204.3
07-6	26.12	31.19	9.69	146.4	22.34	86.4	10.54	65.3	68.69	329.3
07-7	11.79	29.15	N.D.	12.17	54.29	83.49	N.D.	48.4	66.08	173.2
07-8	24.16	33.65	1.68	41.61	47.99	32.05	N.D.	N.D.	73.83	107.3
07-9	22.5	48.81	N.D.	24.01	35.7	89.34	N.D.	94.7	58.2	256.9
07-10	5.78	21	N.D.	44.11	18.37	45.45	N.D.	3.79	24.15	114.4
07-11	1.82	24.71	N.D.	3.65	34.9	56.08	N.D.	6.02	36.72	90.46
07-12	1.66	15.66	N.D.	22.28	55.98	57.98	N.D.	2.55	57.64	98.47
08-1	1.53	12.92	N.D.	11.41	77.16	32.12	N.D.	10	78.7	66.46
08-2	1.98	11.29	N.D.	3.11	68.87	42.12	N.D.	3.03	70.84	59.55
08-3	7.71	31.89	3.19	44.02	9.3	61.89	2.25	17.3	22.45	155.1
08-4	10.22	69.22	8.44	30.77	9.83	83.48	4	15.6	32.49	199.1
08-5	9.18	71.06	7.58	28.25	9.75	99.48	3.84	11.8	30.35	210.6

注: N.D. 为未检出; Σ HCH= α -HCH + β -HCH + γ -HCH+ δ -HCH

图24为大气中颗粒物和气态样品中HCHs浓度随时间(温度)的变化趋势,从图中我们可以看出,大气气态样品中HCHs浓度远高于颗粒物中浓度,说明HCHs大部分都以气态的形式存在于空气中。大气气态样品中HCHs的浓度随温度变化的趋势比较明显,HCHs浓度随着温度的升高而升高,可能是由于夏季温度较高,土壤或水体、沉积物中HCHs挥发至空气所致,Fabin等人在研究加拿大地区大气中HCHs也得到同样的结论。颗粒物中HCHs浓度随温度变化很小,但是在春季浓度最低,可能由于3~5月份处于北京的春季,风力较大,颗粒态污染物扩散作用加强导致大气中停留的颗粒态污染物浓度降低。

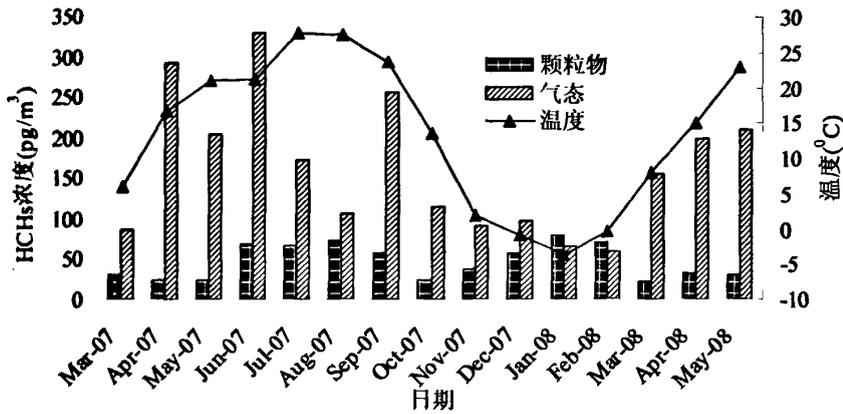


图 24 大气颗粒物和气态样品中 HCHs 的浓度与温度的关系

Fig 24 Relation between concentration of HCHs and temperature in gas and particle phases

4.2.3 DDTs

DDT也是我国曾大量生产和施用过的主要有机氯农药, 据统计从上世纪50年代到2004年, 我国DDTs的总产量达到了46.4万吨, 自从1983年以后, DDT主要作为三氯杀螨醇的原料药和作为控制疾病使用。京区大气中气态和颗粒物中 Σ DDT (p,p' -DDD+ p,p' -DDE+ p,p' -DDT + o,p' -DDT)的浓度范围分别为38.44-483.65 pg/m^3 和10.47-40.73 pg/m^3 , 平均浓度分别为198.43 pg/m^3 和18.41 pg/m^3 , 气态浓度分别是韩国^[113]和美国^[114]的5.57倍和2.42倍, 可见京区大气中总DDT的污染比发达国家高。但是与太湖地区大气相比, 京区大气中DDTs的浓度是明显偏低的^[115]。

图25为大气中DDTs浓度随时间变化趋势, 从图中我们可以看出, 大气颗粒物中DDTs的浓度没有明显的季节变化。而大气气态样品中DDTs的浓度有明显的季节变化, 夏季DDTs的浓度高于冬季。这可能是因为夏季温度升高, DDTs从土壤和水中挥发出来, 进入大气, 随大气的流动进行长距离传输, 而在温度低的冬季又重新沉降到地面土壤和水中。另一方面, 可能是由于新的污染源的输入。北京城区没有大规模使用DDT的历史, 采样期间大气中高浓度的气态DDTs可能主要来自于周边地区, 通过大气长距离输入的。

表 9 大气颗粒物和气态样品中 DDTs 的浓度 (pg/m^3)Table 9 The concentration of DDTs in gas and particle phases (pg/m^3)

日期	p,p'-DDE		p,p'-DDD		o,p'-DDT		p,p'-DDT		Σ DDT	
	颗粒物	气态	颗粒物	气态	颗粒物	气态	颗粒物	气态	颗粒物	气态
07-3	5.55	24.47	2.09	0.39	4.41	12.57	4.85	13.85	16.89	51.28
07-4	8.05	60.25	2.42	8.26	4.34	33.66	3.71	24.49	18.51	126.66
07-5	2.88	161.08	0.61	6.28	2.90	12.97	3.97	27.84	10.37	208.18
07-6	3.54	132.37	1.33	2.88	3.40	93.21	3.49	75.78	11.76	304.24
07-7	N.D.	127.69	4.67	2.17	3.22	124.55	10.34	211.60	18.23	466.01
07-8	N.D.	20.73	2.25	66.18	2.60	195.32	9.06	189.89	13.91	472.12
07-9	N.D.	75.60	5.28	4.75	4.19	213.98	12.49	189.32	21.96	483.65
07-10	1.03	50.43	5.48	30.90	8.12	155.33	21.18	127.20	35.81	363.86
07-11	14.88	6.91	3.46	N.D.	11.26	31.34	11.13	12.23	40.73	50.47
07-12	8.10	5.29	0.71	N.D.	3.99	21.15	3.82	12.00	16.63	38.44
08-1	4.65	34.79	1.00	5.92	4.32	21.90	3.76	11.61	13.73	74.22
08-2	1.22	15.44	5.94	2.99	1.70	10.82	3.76	11.59	12.62	40.84
08-3	0.94	20.54	7.06	2.27	1.50	35.01	0.97	18.80	10.47	76.62
08-4	2.00	42.47	11.40	2.39	1.93	25.86	4.00	13.47	19.32	84.19
08-5	0.70	36.02	9.46	2.14	1.83	54.84	3.18	42.69	15.16	135.69

注: N.D.为未检出; Σ DDT=p,p'-DDE+ p,p'-DDD+ o,p'-DDT+ p,p'-DDT

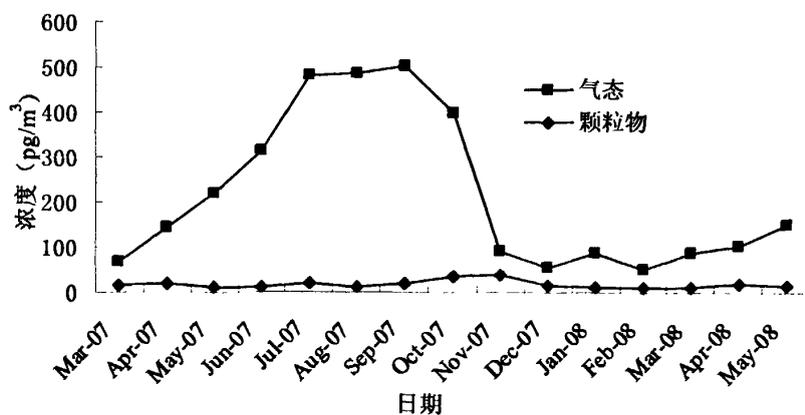


图 25 大气颗粒物和气态样品中 DDTs 的浓度

Fig 25 The concentration of DDTs in gas and particle phases

总的DDT含量为DDE和DDD以及DDT含量的和，DDE和DDD都是DDT的代谢产物。有研究表明，DDT在厌氧条件下通过土壤中的微生物可降解转化成DDD，在好氧条件下则会转化DDE^[116]。如果没有新的污染源的输入，DDTs经长时间的风化降解后，DDD和DDE含量与DDT含量的比值应大于1，但是从表中可以看到，无论是气态还是颗粒物中DDD和DDE含量与DDT含量的比值都小于1，说明高浓度的DDTs除了由于温度的原因，可能还有新近输入的污染源。

在工业DDT禁用20多年后，许多专家学者通过研究表明，国内好多地区DDTs的浓度并没有下降，虽然DDT属于难降解的持久性有机污染物，但它在土壤中的半衰期为15年，这充分说明了仍存在DDT的污染源。本研究的DDTs含量相对较高，说明近几年来本地区可能依旧间或使用滴滴涕或含有滴滴涕杂质的其他农药，如农药三氯杀螨醇，三氯杀螨醇中DDTs的含量高达3.5%-10.8%。同样的研究结果李在研究京区土壤中OCPs时也有发现^[117]。据统计京区所使用的三氯杀螨醇在上世纪80年代和90年代分别为50-78吨/年和52-76吨/年，在2000年，使用量依然达到了3-4吨/年^[118]。

4.2.4 HCB

HCB在我国主要用作生产五氯酚的原料，作为农药使用的很少。HCB在所测OCPs中蒸汽压最高，挥发性最大，因此在颗粒物中HCB的含量很低仅占总HCB的17.6%。六氯苯由于其蒸气压较高的特性，在大气中滞留时间可长达1年，因此在全球大气中的分布是相当均匀的。本研究所测北京大气气态和颗粒物中HCB的平均浓度分别为22.97和4.93pg/m³，与邵^[119]所报道的结果相比，比通州区和大兴区的浓度偏低，这可能与他们采样期间气温高有关，气温高从土壤中挥发到大气中的HCB的量较多，我们所测为全年的平均值，所以总量偏低些。与邵^[120]对长江流域四省所测结果相比，京区大气中气态HCB的含量除比安徽稍高外，比江苏、湖南、湖北都偏低，这表明京区大气中HCB的污染不是特别严重。

4.2.5 氯丹和七氯

氯丹和七氯在我国主要用于防治白蚁，据统计到2004年，我国氯丹的总产量约为9000吨。京区大气中气态和颗粒物中 Σ chlordanes(cis-chlordane+trans-chlordane)分别为33.27和11.54pg/m³，是通州区和大兴区的5.11和14.63倍^[119]。工业氯丹中有140多个异构体，比例最高的几类异构体分别为 γ -氯丹(TC, 13 %), α -氯丹(CC, 11 %), 七氯(5%)，工业氯丹中 γ -氯丹/ α -氯丹/七氯的比值为2.6:2.2:1.0^[121]。本实验气

态和颗粒物中CC/TC/七氯的比值分别为0.73:0.27:1.0和1.32:1.45:1.0,由此可见,进入京区大气中的氯丹不是同一类工业产品,这与徐等^[111]的研究结果是一致的。京区大气中七氯主要存在于气相中,总含量为 37.62pg/m^3 ,比美国偏低,美国七氯的含量范围为 $32\text{-}304\text{pg/m}^3$,平均含量为 132pg/m^3 ^[110],表明京区大气中七氯的污染要低于国外。在我国七氯不仅来自于氯丹的使用,同时七氯作为一个单一的农药曾经被广泛使用,据统计我国七氯的总产量约有100吨。在本研究中大气样品中七氯和其代谢物的检出率均较高,但浓度都较低。

4.3 多氯联苯(PCBs)

多氯联苯(Polychlorinated biphenyls, PCBs)是联苯在不同程度上的由氯原子取代后生成的人工合成的有机化合物的总称。因其理化性质稳定,具有持久性,抗生物降解性,脂肪溶性,明显的生物毒性,并可在环境中以各种形式进行长距离传播,特别是由于其亲脂性和难生物降解性,在环境中可长期残留,威胁着人类和野生动物的健康,成为公众最为关注的全球性污染物。因此,《关于持久性有机污染物的斯德哥尔摩公约》将PCBs列为首批控制消除的12种污染物之一。

我国于1965年开始生产PCBs,到80年代初国内基本停止生产PCBs,估计历年累计产量近万吨。虽然目前PCBs已被禁止生产和使用,但PCBs自生产以来,由于消费过程中渗漏或有意、无意的废物排放已造成了PCBs大范围的污染,并且通过食物链对生物体产生影响。同时由于PCBs的低溶解性、高稳定性和半挥发性等使其能够作远程迁移,从而造成“全球性的环境污染”。进入环境中的PCBs由于受气候、生物、水文地质等因素的影响,在不同的环境介质间发生一系列的迁移转化。

PCBs在大气中主要以气态和颗粒态两种形式存在,目前研究认为大气中PCBs的两个主要来源:一是来自于环境表面的挥发^[122],另一个是从封存的或仍在使用的电容器或转换器产品中泄露^[123]。除此之外,PCBs进入大气还有一些其它途径,例如城市垃圾和工业废物的燃烧、家庭取暖用煤或木材的燃烧^[124]和建筑物室内空气的排放^[125]等。本研究利用气相色谱法对北京石景山区大气中气态及颗粒态的PCBs含量及分布进行了系统研究。

4.3.1 大气中 PCBs 的检测结果与分析

本研究测定了大气气态及颗粒物样品中84种PCBs的含量,84种PCBs几乎在所有样品中均有检出,说明北京地区PCBs组成种类较多。检测结果为:气态样品中

总的PCBs含量为785.59 pg/m^3 ，颗粒物样品中总的PCBs含量为518.90 pg/m^3 ，气态中含量高于颗粒物中的含量，说明PCBs更容易以气态的形式存在与大气中。这与Duinker等人的研究结果较为相似，他们对德国大气的研究证明，大气颗粒物中所吸附的PCBs远小于气态样品中的PCBs含量，有时甚至不足气态中的1%—2%^[126]。

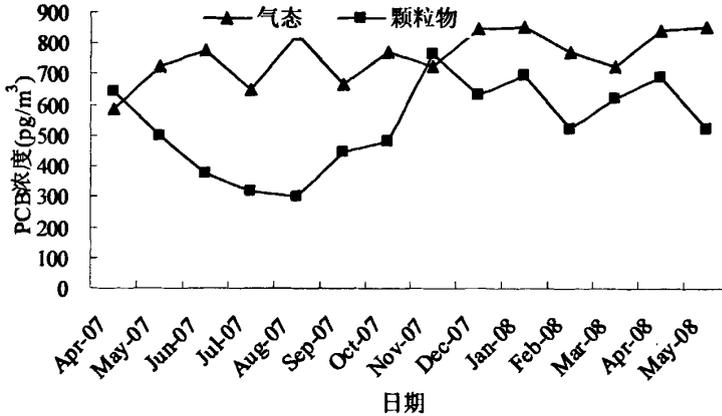


图 26 大气样品中 PCBs 的浓度

Fig. 26 Concentration of PCBs in air

从图26可以看出，颗粒物中PCBs含量随季节变化较为明显，冬季含量较高，夏季含量有明显的下降。而在气态样品中，PCBs的含量没有明显的变化。主要是由于夏季的雨水较多，而降雨对空气中PCBs的去除主要以颗粒物的形式进行^[127]。其结果与珠江三角洲空气中PCBs含量分布相一致^[128]。珠江三角洲冬季的气态PCBs含量为颗粒物中的2.31倍，而夏季则是颗粒态的5.47倍。

4.3.2 大气中 PCBs 的组成分布

按苯环上取代氯原子的个数将PCB异构体进行分类，可将PCBs分成2~10氯代PCBs。气态及颗粒物中氯数浓度与分布结果如图27和图28所示。从图27可以看到，颗粒物中低氯的PCBs远小于气态样品中低氯的PCBs含量。一般情况下，低氯代的PCBs蒸汽压高于高氯代的，即低氯代的PCBs更易于由土壤中挥发而进入大气^[129]，所以气态样品中低氯代的PCBs含量要高。而颗粒物中高氯的含量则稍高于气态，这可能与高氯代的PCBs蒸汽压较低，更易于富集在颗粒物中有关^[130]。

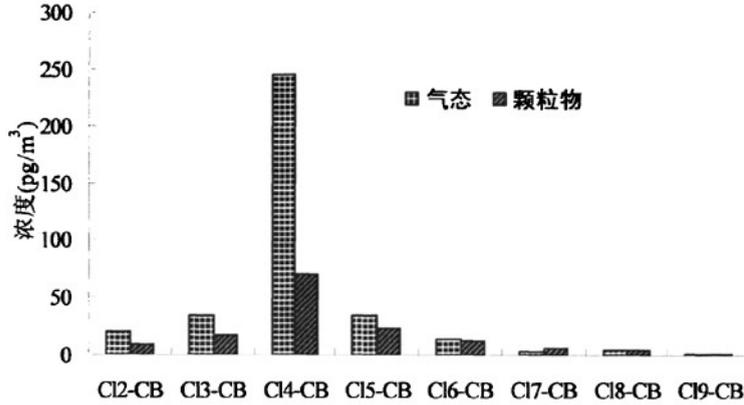


图 27 气相及颗粒物样品中 PCBs 的浓度

Fig. 27 Concentration of PCBs in gas phase and air particles

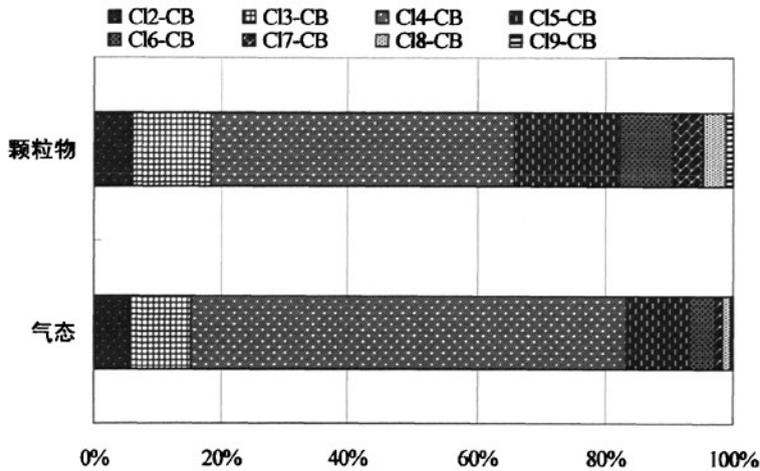


图 28 大气中各种氯代 PCBs 的浓度分布

Fig28 Concentration distribution of PCBs congeners in air

从样品中各氯数的分布情况看，如图28所示，不管是气态还是颗粒物中，四氯的PCBs都占绝对优势，这点与浙江温台地区^[129]和珠江三角洲^[128]大气中PCBs的检测结果相似，都是四氯占主要部分。与上海大气^{[130][131]}中有所不同，上海大气中以5-8氯的高氯代PCBs为主。Duinker等人对德国大气的研究表明，大气颗粒物中四氯和六氯代苯PCBs占主要成分，而气态中占主要比例的为三氯和四氯^[126]。本实验所测PCBs中，气态和颗粒物中PCBs的组成相似，都是以三到五氯为主。但是颗粒物中高氯的PCBs含量偏高。原因是由于气态中PCBs与颗粒态中PCBs有不同的来源，气态中PCBs主要为低氯取代，由于我国生产的PCBs主要以三氯联苯、五氯联苯为主，且主要用于变压器的介质油，因此气态中的污染物可能主要来自于变

压器油的污染，而颗粒态PCBs中高氯取代物占有一定的比例，可能来自于附近焚烧炉的污染。

4.4 结论

(1)大气气态样品中有机氯污染物含量远远高于颗粒物中，即大部分的有机氯污染物都以气态的形式存在于空气中。

(2)大气环境中，六六六和DDT含量在总的有机氯农药中占绝对优势，说明空气中六六六和DDT是北京地区大气中有机氯农药类POPs物质污染的主要物质。而且新近可能有新的六六六和DDT污染物的输入。

(3)七氯、七氯环氧和六氯苯在大气中检出率很高，是北京市大气中普遍存在的持久性有机污染物。但是它们的含量都很低，不会对空气质量造成很大的危害。

(4)北京大气中PCBs种类较多，84中PCBs几乎都有检出。且大气中PCBs含量大部分集中在气态样品中，含量高于颗粒物中。

(5)冬季颗粒物样品中PCBs含量高于夏季，主要是由于夏季的雨水较多，而降雨对空气中PCBs的去除主要以颗粒物的形式进行。气态样品中PCBs含量季节变化不大。

(6)气态和颗粒物中PCBs组成相似，都是以3-5氯的低氯为主，四氯占最大比例。颗粒物中高氯的含量稍高于气态样品中。

5 结论与展望

5.1 结论

本实验建立了大气中有机卤素污染物的研究方法。利用中子活化分析(NAA)测定可萃取有机卤素(EOX)和持久性可萃取有机卤素(EPOX)的浓度,气相色谱(GC-ECD)测定HCHs, DDTs, HCB等有机氯农药和PCBs的含量。本方法对OCPs和PCBs的回收率分布为76.3%~119.8%和76.5%~119.0%,符合美国EPA关于有机氯农药分析的回收率在100%±40%范围内的要求。信噪比S/N = 3时, GC-ECD测定有机氯农药的检测限为0.018ng~0.049ng; 84种PCBs的检测限为0.084ng~1.85ng,本方法可以满足痕量分析的要求。NAA的检测限为: Cl: 50ng; Br: 8ng; I: 3.5ng。

大气EOX中EOCl的浓度含量远远超过EOBr和EOI,说明大气中主要的有机卤素污染物为有机氯化物。而且大部分的有机卤素污染物为酸不稳定或酸溶性化合物。试验发现气态样品中EOBr和EOI以及大气颗粒物中EPOBr和EPOI有很好的相关性,说明大气环境中有机溴和有机碘化合物很可能有相同或相似的来源。

大气中HCHs和DDTs为主要的有机氯农药。大气颗粒物和气态样品中 α -HCH/ γ -HCH的质量浓度比值范围为0.02~1.17和0.27~1.05,而商业HCH产品中 α -HCH/ γ -HCH的质量浓度比值范围为4~7,表明大气中HCH不仅仅来自历史上HCH产品的使用,同时也来自近期 γ -HCH的输入。大气气态和颗粒物中(p,p'-DDE + p,p'-DDD)/p,p'-DDT 质量浓度比值都小于1,表明采样地区DDTs不仅来自环境中的历史残留,也有近期DDT的输入。

采样地区大气环境中PCBs主要以低氯取代为主,且主要集中在气态样品中,颗粒物中高氯取代的浓度比气态中稍微偏高些,主要是由于气态中PCBs与颗粒态中PCBs有不同的来源,气态中PCBs主要为低氯取代,由于我国生产的PCBs主要以三氯联苯、五氯联苯为主,且主要用于变压器的介质油,因此气态中的污染物可能主要来自于变压器油的污染,而颗粒态PCBs中高氯取代物占有一定的比例,可能来自于附近焚烧炉的污染。

5.2 展望

通过本论文的研究,我们对目前北京石景山区大气中的有机卤素污染物有了初步认识。但是受时间以及人力物力的限制,这种认识仍然不够全面,存在较多的推测有待进一步证明。因此进一步的研究工作可以从以下方面展开:

(1)长期的监测:大气中的有机卤素污染物浓度比较低,而且可能受到很多未知因素的影响,因此短期的监测可能并不能反映真实的污染状况,而几年或更长时间的监测可以降低不确定因素的影响,利于研究这一类物质浓度变化趋势并进一步研究其来源与环境行为。

(2)大范围监测:单个采样点观测易受其与当前污染源的相对位置的影响且难以精确判断出污染源的位置,而较大范围内多个点的同时观测则可以克服这个问题。因此以后可以考虑使用多点的主动采样监测,这对于确定新的污染源的位置具有重要的意义。

(3)本实验发现大多数的有机氯污染物为未知组分,对这些组分还需进一步研究,确定它们的生理毒性等;

(4)本实验发现大气环境中颗粒物中持久性有机溴和有机碘化合物浓度以及气态中总有机溴和有机碘化合物浓度的相关性很强,它们极可能有共同的来源,此来源还需进一步探讨;

(5)取得更多采样地区工农业经济发展的背景资料,以便对有机卤素污染物的来源作出更加准确的分析。

环境科学研究的最终目的是研究环境对人体健康的影响。随着环境和健康的日趋重视,对人体有巨大潜在危害的有机卤素污染物已经受到越来越广泛的重视,尤其在2004年11月11日《斯德哥尔摩公约》对我国正式生效之后。我国大气环境中的有机卤素污染物研究还缺乏很多地区的数据资料,无法建立全国范围内的数据模型。大气环境中的有机卤素污染物的含量与流行病学关系的研究也将会成为下一个国际研究的热点。

参考文献

- [1] 王连生. 有机污染物化学. 北京: 科学出版社, 1991, 1-2
- [2] 徐晓白, 戴树桂, 黄玉瑶. 典型化学污染物在环境中的变化及生态效应. 北京: 科学出版社, 1998. 11-12
- [3] Willett K L, Ulrich E M, Rites R A. Differential toxicity and environmental fates of hexachlorocyclohexane isomers [J]. Environ. Sci. Technol., 1998, 32(15): 2197-2207.
- [4] Jones K C, Sanders G, Wild S R, Burnett V. Evidence for a decline of PCBs and PAHs in rural vegetation and in the United Kingdom [J]. Nature, 1992, 356(12): 137-140
- [5] Sala M, Sunyer J, Otero R, et al. Organochlorine in the serum of inhabitants living near an electrochemical factory [J]. Occupational and Environmental Medicine. 1999, 56 (3): 152-158
- [6] Hargrave B T, Phillips G A, Vass W P. et al. Seasonality in Bioaccumulation of Organochlorines in Lower Trophic Level Arctic Marine Biota [J], Environ. Sci. Technol. 2000. 34(6): 980-987
- [7] Iwata H, Tanabe S, Aramoto M. et al. Persistent organochlorine residues in sediments from the Chukchi Sea, Bering Sea and Gulf of Alaska [J]. Marine Pollution Bulletin, 1994, 28(12): 746-753
- [8] 王佩华. 持久性有机污染物对人类及环境的危害 [J], 环境科学与管理, 2006, 31(1): 96-99
- [9] Tanabe S T, Mori, Tatsukawa R. Global pollution of marine mammals by PCBs, DDTs and HCHs (BHCs) [J]. Chemosphere, 1983b. 12: 1269-1275
- [10] Iwata H, Tanabe S, Sakai N. Distribution of persistent organochlorines in the oceanic air and surface seawater and the role of ocean on their global transport and fate [J]. Environ. Sci. Technol., 1993, 27: 1080-1098
- [11] Jones K C, Voogt P, Persistent organic pollutants (POPs): state of the science [J]. Environmental Pollution, 1999, 100: 209-221
- [12] 许恒志, 贾宁. 环境激素类有机氧农药的用途及危害 [J]. 环境科学与管理, 2005, 10
- [13] Erickson M D, Analytical Chemistry of PCBs [J]. Ann Arbor, MI: Ann Arbor Science Publishers Inc., 1986, 19-20
- [14] 周文敏, 傅德黔, 孙宗光. 水中优先控制污染物黑名单. 中国环境监测, 1990, 6(4): 1-3
- [15] (日) 出云逾明. 威胁人类存亡的定时炸弹——环境荷尔蒙. 深圳: 海天出版社, 1999
- [16] Gaggi C, Bacci E, Calamari D. Chlorinated hydrocarbons in Plant foliage: an indication of

the tropospheric contamination level[J]. *Chemosphere*, 1985, 14(11-12):1673-1686

[17]王连生.有机污染物化学.北京:科学出版社, 1991,97-120

[18]Woodwell G M, Craig P P, Johnson H A. DDT in the biosphere: where does it go? [J]. *Science*, 1971, 174: 1101-1107

[19] Kutz F W, Wood R H, Bottimore D P. Organochlorine pesticides and polychlorinated biphenyls in human adipose tissue[J], *Rev. Environ. Contam. Toxicol.* 1991, 120:1-82

[20]Barrie L A, Gregor D, Hargrave B, Arctic contaminants: sources, occurrence and pathways [J]. *Sci. Total. Environ.* 1992,122:1-74

[21]毕新慧, 徐晓白.多氯联苯的环境行为.化学进展,2000,12(2):152-160

[22]Erickson M D. Analytical Chemistry of PCBs[J]. Ann Arbor, MI: Ann Arbor Science Publishers Inc. 1986,19-20

[23]张志杰, 张维平.环境污染生物监测与评价[M].北京:中国环境科学出版社, 1991,2-5

[24]Ron van der Oost, Antoon Opperhuizen, Karel Satumalay et al. Biomonitoring aquatic pollution with feraleel (*Anguilla anugilla*). Bioaccumulation: biota-sediment ratios of PCBs, OCPs, PCDDs and PCDFs[J]. *Aquatic Toxicology*, 1996.35(1):21-46

[25]朱忠林.农药污染与人体健康.环境保护.1994.6.45-47

[26]Maness SC, Me Donnell DP, Gaido KW, et al. Inhibition of androgen receptor-dependent transcriptional activity by DDT isomers and methoxychlor in HepG2 human hepatoma cells [J]. *Toxicol Appl Pharmacol.* 1998.151(1):135-142

[27]Manuel zumbado, Muriel Goethals, Eva E. et al. Inadvertent exposure to organochlorine pesticides DDT and derivatives in people from the Canary Islands (Spain) [J]. *Science of the Total Environment*, 2005.339(1-3):49-62

[28]Romieu I, Hernarde Avila M. Lazcano Ponce E, et al. Breast cancer, lactation history, and serum organochlorines[J]. *Am J Epidmiol*, 2000.152(4):63-370

[29]Jong G. A study of exposure, health effects and mortality of workers engaged in the manufacture and formulation of the insecticides aldrin and dieldrin[J].*Toxicology Letters*.1991.56(1): 3-7

[30]Prasad AK, Pnat N, Sxivastava SC, et al. Effect of dermal application of hexachlorocyclohexane (HCH) on male reproductive system of rat[J]. *Hum Exp Toxicol.* 1995.14(6): 484-488

[31]Rani BE, Krishnakumari MK. Prenatal toxicity of heptachlor in albino rats[J]. *Pharmacol Toxicol.* 1995. 76(2):112-114

- [32]Dodson SI, Merritt CM, Torrenteral et al. Dieldrin reduces male production and sex ratio in *Daphnia galeata mendotae* [J]. *Toxicol Ind Health*.1999.15(1-2):192-199
- [33]张红, 吕永龙, 辛晓云等.杀虫剂类POPs对土壤中微生物群落多样性的影响.生态学报.2005.25(4):937-942
- [34]杜乃麟. 可怕的环境荷尔蒙物质田.法规与环保[J].2002(4):18-19
- [35]高连生.有机污染化学, 第一版.北京:高等教育出版社[M].2004, 724-737
- [36]金军等. 多氯联苯毒性、分析方法和治理技术新进展[J].上海环境科学, 1996, 15(7):33-37
- [37]聂湘平.多氯联苯的环境毒理研究动态.生态科学[J].2003, 22(2):171-176
- [38]余刚, 黄俊.持久性有机物污染物:倍受关注的全球性环境问题[J].环境保护 2001,(4):37-39
- [39]储少岗, 徐晓白.多氯联苯在典型污染地区环境中的分布及其环境行为[J].环境科学学报, 1995,15(4):424-431
- [40]徐晓白.有毒有机污染物环境行为和生态毒理论文集..中国科学技术出版社.
- [41]徐承敏, 俞苏霞, 蒋世熙等. 某固废拆解基地母乳中多氯联苯含量及其婴儿的暴露风险.卫生研究[J].2006,35(5):604-607
- [42]蒋可.环境中PCB及其代谢物的测定[J].环境科学丛刊, 1983, (22):25-26
- [43]Miao X S, Chu S G, Xu X B. Degradation pathways of PCBs upon UV irradiation in hexane. *Chemosphere*, 1999, 39:1639-1650
- [44]Harrad S J, Sewart A P, Alcock R, et al. Polychlorinated biphenyl(PCBs) in the British environment: sinks,sources and temporal trends[J]. *Environ.Pollut*.1994.65:131-146
- [45]Granier L K, Chevreuil M, Behavior and spatial and temporal variations of Polychlorinated biphenyls and lindane in the urban atmosphere of the Paris area, France . *Atmos. Environ*.1997.31:3787-3802
- [46]Lohmann R, Harner T, Thomas G O, et al. A comparative study of the gas-particle partitioning of PCDD/Fs, PCBs, and PAHs [J]. *Environ. Sci. Technol*. 2000, 34:4943-4951
- [47]Halsall C J, Lee R G M, Coleman P J et al. PCBs in U.K urban air[J]. *Environ. Sci. Technol*. 1995, 29:2368-2376
- [48]徐殿斗, 淡默, 宋燕, 柴之芳, 庄国顺. 北京大气气溶胶中有机碳及可萃取有机卤素污染物[J]. 中国环境科学, 2005, 25: 17-21
- [49]李春雷, 麦碧娴, 郝永梅, 盛国英, 傅家谟. 珠江三角洲空气中多氯联苯污染的区域背景研究[J]. 中国环境科学, 2004, 24(4): 501-504

- [50]吴水平, 草军, 李本纲等. 城区大气颗粒物中有机氯农药的含量与分布[J]. 环境科学研究, 2003, 16(4): 36-39
- [51]袁旭音, 王禹, 陈骏, 孙成, 许乃政. 太湖沉积物中有机氯农药的残留特征及风险评估[J]. 环境科学, 2003, 24(1): 121-125
- [52]胡雄星, 夏德祥, 韩中毫等, 苏州河水及沉积物中有机氯农药的分布与归宿[J]. 中国环境科学, 2005, 25(1): 124-128
- [53]马梅, 王子健, A. Sodergren 官厅水库和永定河沉积物中多氯联苯和有机氯农药的污染[J]. 环境化学, 2001, 20(3): 238-243
- [54]杨清书, 麦碧娴, 罗孝俊, 傅家谟, 盛国英, 林峥, 澳门水域水体有机氯农药的垂线分布特征[J]. 环境科学学报, 2004, 24(3): 428-434
- [55]张祖麟, 洪华生, 陈伟琪, 王新红, 林建清, 余刚. 闽江口水、间隙水和沉积物中有机氯农药的含量[J]. 环境科学, 2003, 24(1): 117-120
- [56]徐殿斗, 仲维科, 邓琳琳, 柴之芳, 毛雪瑛. 松叶中有机氯农药HCH、DDT的研究[J]. 中国环境科学, 2002, 22(6): 481-484
- [57]仲维科, 徐殿斗, 柴之芳, 毛雪瑛. 牛奶样品中有机卤素的中子活化分析[J]. 核化学与放射化学, 2002, 24(2): 126-128
- [58]张鸿, 柴之芳, 孙慧斌等. 酸奶中有机卤素污染物的分子活化分析[J]. 核技术, 2004, 27(10): 749-753
- [59]李延红, 郭常义, 汪国权等. 上海地区人乳中六六六、滴滴涕蓄积水平的动态研究[J]. 环境与职业医学, 2004, 20(3): 181-185
- [60]于慧芳, 朱志琴, 赵旭东, 张晓鸣. 1998年北京市4城区人乳有机氯农药(DDT、666)污染水平[J]. 中国公共卫生, 2001, 17(8): 735
- [61] Schmitt R A, Zweig G, Total organic chloride content in butterfat by a rapid method of neutron activation analysis[J]. Agri. Food Chem., 1962, 10(6): 481-484
- [62]Bottaro C S, Kiceniuk J W, Chatt A. Spatial distribution of extractable organohalogen in northern pink shrimp in the North Atlantic [J]. Bio. Trac. Element Res. 1999, 71-72(1): 149-166
- [63]Joe W. Kiceniuk, J. Holzbecher, A.Chatt. Extractable Organohalogen in Tissues of Beluga Whales from the Canadian Arctic and the St. Lawrence Estuary[J]. Environ. Pollut., 1997, 97(3): 205-211
- [64]Ofstada E B, Lunde G, Martinsen K, Chlorinated aromatic hydrocarbons in fish from an area polluted by industrial effluents [J]. Sci. Total Environ., 1978, 10: 219-230.
- [65]张祖麟, 洪华生, 哈里德等, 厦门港表层水体中有机氯农药和多氯联苯德研究[J].

海洋环境科学, 2000, 19(3):48-51

[66]张祖麟, 洪华生, 余刚, 闽江口持久性有机污染物—多氯联苯的研究[J]. 环境科学学报, 2002, 22(6):788-791

[67]张祖麟, 陈伟琪, 哈里德等, 九龙江口水体中多氯联苯的研究[J], 云南环境科学, 2000, 19:124-126

[68]Yu Y, David J. Miller, Steven B. Hawthorne, Solid-phase micro-extraction of polychlorinated biphenyls [J]. Journal of Chromatography A, 1998, 800:257-266

[69]Potter D W, Pawliszyn J, Rapid determination of polyaromatic hydrocarbon and polychlorinated biphenyls in water using solid-Phase micro-extraction and GC/MS [J]. Environ. Sci. Technol., 1994, 28:298-305

[70]聂湘平, 蓝崇钰, 栾天罡等. 珠江广洲段水体、沉积物及底栖生物中的多氯联苯[J] 中国环境科学, 2001, 21(5):417-421

[71]聂湘平, 蓝崇钰, 栾天罡等 用 SPME 测定珠江河口水体中的 PCBs[J] 海洋环境科学, 2002, 21(2):65-68

[72]毕新慧, 储少岗, 徐晓白, 多氯联苯在水稻中的迁移行为, 环境科学学报, 2001, 21(4):454-458

[73]陈伟琪, 张路平, 徐立等, 厦门港湾沉积物中有机氯农药和多氯联苯的垂直分布特征[J].海洋科学, 1996, 2:56-60

[74]刘现明, 徐学仁等. 大连湾沉积物中的有机氯农药和多氯联苯[J]. 海洋环境科学. 2001. 20(4). 40-44

[75]陈伟琪, 张路平, 王新红等, 厦门岛东部和闽江口沿岸经济贝类中持久性有机氯农药和多氯联苯的残留水平[J]. 台湾海峡, 2001, 20(3):329-334

[76]孙成, 许士奋, 姚书春等, 香港海域翡翠贻贝(*Perna viridis* L.)中多氯联苯的研究[J]. 环境化学, 2003, 22(2):182-188

[77]Lunde G, Gether J. Determination of Volatility and Chemical Persistence of Lipid-Soluble Halogenated Organic Substances in Marine Organisms[J]. AMBIO, 1976, 5: 180-183

[78]柳庸行. 气相色谱在环境监测分析中的应用[M]. 北京: 中国环境科学出版社, 1989, p52-53

[79]Watanabe I, Kashimoto T, Kawano M. A study of organic bound halogens in human adipose, marine organisms and sediment by neutron activation and gas chromatographic analysis[J]. Chemosphere, 1987, 16:849-857

[80]徐晓白, 钱易, 汤鸿霄等, 持久性有毒污染物的重要环境过程和毒性及控制技术原理.

国家自然科学基金重大项目建议书,2002

[81]徐殿斗, 邓琳琳, 李世红等, 北京地区松叶中有机卤素污染物的研究[J], 中国环境科学, 2003, 23(3):315-320

[82]张鸿, 罗嘉玲, 柴之芳等, 中子活化分析研究苹果中有机卤素污染物分布特征[J], 核技术, 2007, 30(4):352-355

[83]Christina S B, Kiceniuk J W, Chatt A. Spatial distribution of extractable organohalogens in northern pink shrimp in the North Atlantic [J]. Biol. Tra. Elem.Res.,1999, 71-72:149-166

[84]Kannan K C, Kawano M, Kashima Y, Matsui M, Giesy J P. Extractable organohalogens (EOX) in sediment and biota collected at an estuarine marsh near a former chloralkali facility [J]. Environ. Sci. Technol.1993, 33:1004-1008

[85]Laniewski K, Boren H, Grimvall A. Fraction of halogenated organic matter present in rain and snow. Chemosphere,1999,38:393-409

[86]Yokouchi Y, Nojiri Y, Barrie L A, et al. A strong source of methyl chloride to the atmosphere from tropical coastal land [J].Nature, 2000,403:295

[87]Robert, C. R.; Benjamin, R. M.; Ray, F. W. Natural methyl bromide and methyl chloride emissions from coastal salt marshes [J]. Nature 2000, 403:292

[88]Bregalski S.R. High bromine aerosol concentrations near Lake Huron from long rang transport from the Arctic during polar sunset [J]. J.Geophys. Res.1997, 102:337-343

[89]康君行, 包志成. 环境中的氯化二苯并二恶英和氯化二苯并呋喃[J]. 环境科学,1988,9(6):59-67

[90]Wesén, C.; Carlberg,G.E.;Martinsen,K. On the identification of Chlorinated organic substances in aquatic organisms and sediments [J]. AMBIO, 1990, 19(1): 36-38

[91]Kannan, K.C; Kawano, M.; Kashima, Y. etal. Extractable organohalogens (EOX) in sediment and biota collected at an estuarine marsh near a former chloralkali facility[J]. Environ. Sci. Technol., 1993, 33(7):1004-1008

[92]Watanabe, I.; Kashimono, T.; Kawano, M. A study of organic bound halogens in human adipose, marine organisms and sediment by neutron activation analysis[J]. Chemosphere,1987,16: 847-857

[93]Kiceniuk, J.W.; Holzbecher, J.; Chatt. A. Extractable Organohalogens in Tissues of Beluga Whales from the Canadian Arctic and the St. Lawrence Estuary[J]. Environ. Pollut., 1997, 97(3): 205-211

[94]余刚, 黄俊, 张彭义.持久性有机污染物,倍受关注的全球性环境问题[J].环境保

护,2001,4:37-39

[95]Watanabe, I.; Kashimoto,T.; Kawano,M.etal. A study of organic bound halogens in Human adipose, marine organisms and sediment by neutron activation and gas chromatographic analysis[J]. Chemosphere,1987,16:849-857

[96]Lunde, G. Analysis of arsenic and bromine in marine and terrestrial oils[J]. JAOCS, 1972(49): 44-47

[97]Tinsley I J., Lowry R R. J. Am. Bromine content of lipids of marine organisms[J]. J. Am. Oil Chem. Soc., 1980, 57:31-33

[98]金相灿,《有机化合物污染化学》,1990,清华大学出版社。

[99]史双昕,周丽,邵丁丁等. 北京地区土壤中有机氯农药类POPs残留状况研究[J]. 环境科学研究, 2007, 20 (1) :24-29

[100]李炳华,任仲宇,陈鸿汉等. 太湖流域某农业区浅层地下水有机氯农药残留特征初探[J]. 农业环境科学学报,2007,26(5):1714-1718

[101]Xu X Q, Yang H H, Li Q L. et al.. Residues of organochlorine pesticides in near shore waters of Lai Zhou Bay and Jiao Zhou Bay, Shandong Peninsula, China [J], Chemosphere.2007,68:126-139

[102]侯圣军,郝向洪,申丽等. 基质固相萃取-气相色谱电子捕获检测器同时测定大米中12种有机氯农药残留量[J], 分析实验室, 2007, 26(5) :115-118

[103]熊幼幼,李欣年,徐殿斗等. 上海嘉定地区大气颗粒物中有机卤素污染物的测定[J]. 核化学与放射化学, 2006, 28(3):139-145

[104]吴水平,曹军,李本纲等. 城区大气颗粒物中有机氯农药的含量与分布[J]. 环境科学研究, 2003, 16 (4) : 36-39

[105]邵丁丁,史双昕,周丽等. 长江沿岸四省大气中的有机氯农药残留量调查[J]. 环境保护, 2007, 386: 68-69

[106]成玉,盛国英,绍波等. 气溶胶和餐厅烟尘中有机氯农药特征与来源[J]. 中国环境科学, 2000, 20(1): 18-22

[107]全青,冯沈迎,阮玉英等. 空气中有机氯农药在不同粒径颗粒物上的分布[J]. 环境化学, 2000, 19(4): 306-312

[108]Xu D D, Dan M., Song Y. et al. Concentration Characteristic of Extractable Organohalogenes in PM 2.5 and PM 10 in Beijing, China [J]. Atmos Environ, 2005, 39: 4119-4128

[109]Xu X Q, Yang H H, Li Q L. et al.. Residues of organochlorine pesticides in near shore waters of Lai Zhou Bay and Jiao Zhou Bay, Shandong Peninsula, China [J], Chemosphere. 2007, 68:

126- 139

[110]Gioia R, Offenberg J H, Gigliotti C L. et al. Atmospheric concentrations and deposition of organochlorine pesticides in the US Mid-Atlantic region[J]. Atmospheric Environment 39 (2005) 2309-2322

[111]Xu D D, Deng L L, Chai Z F et al.. Organohalogenated compounds in pine needles from Beijing city, China[J], Chemosphere, 2004, 57(10):1343-1353

[112]康跃惠, 刘培斌, 王子健等. 北京官厅水库-永定河水系水体中持久性有机氯农药污染[J], 湖泊科学, 2003, 15(2):125-132

[113]Yeo H G, Choi M, Sunwoo Y. Seasonal variations in atmospheric concentrations of organochlorine pesticides in urban areas of Korea[J]. Atmos. Environ., 2004, 38:4779-4788

[114]Hoff R. M., Muir D. C. G. and Grift N. P.. Annual cycle of polychlorinated biphenyls and organohalogen pesticides in air in southern Ontario. 1. Air concentration data [J] Environ. Sci. Technol., 1992, 26 (2): 266-275

[115]Qiu X.H., Zhu T., Wang F. et al.. Organochlorine Pesticides in the Air around the Taihu Lake, China [J]. Environ. Sci. Technol. 2004, 38(5): 1368-1374

[116]Xu X.Q., Yang H.H, Li Q.L. et al.. Residues of organochlorine pesticides in near shore waters of Lai Zhou Bay and Jiao Zhou Bay, Shandong Peninsula, China [J], Chemosphere. 2007, 68:126-139

[117]李娟娟, 陈家玮, 刘晨. 北京郊区土壤中DDT(滴滴涕)残留调查及评价[J]. 地质通报, 2008, 27(2):252-256

[118]Xu D.D., Zhong W.K., Deng L.L. et al.. Levels of extractable organohalogenes in pine needles in China[J]. Environ. Sci. Technol. 2003, 37:1-6

[119]邵丁丁, 周丽, 史双昕等. 北京市春季和秋季大气中有机氯农药的调查分析[J], 环境化学, 2007, 26(1):110-111

[120]邵丁丁, 史双昕, 周丽等. 长江沿岸四省大气中的有机氯农药残留量调查[J]. 环境保护, 2007, 386: 68-69

[121]Bidleman T.F., Jantunen L.M.M., Helm P.A., et al.. Chlordane enantiomers and temporal trends of chlordane isomers in Arctic air [J], Environ. Sci. Technol. 2002, 36:539-544

[122]Harrad S J, Sewart A P, Aleoek R, etal. Polychlorinated Biphenyl (PCBs) in the British environment: sinks, sources and temporal trends [J]. Environ.Pollut. 1994.65:131-146

[123]Granier L K, Chevreuil M. Behavior and spatial and temporal variations of Polychlorinated Biphenyls and lindane in the urban atmosphere of the Paris area, France [J].

Atmos.Environ.1997 31:3787-3802

[124]Lohmann R, Harner T, Thomas G O, etal. A comparative study of the gas-particle partitioning of PCDD/Fs, PCBs and PAHs[J]. Environ. Sci. Technol.2000 34:4943-4951

[125]Hsall C J, Lee R G M, Coleman P J, etal. PCBs in U.K urban air [J]. Environ. Sci .Technol. 1995, 129:2368-2376

[126] Duinker J C, Bouchertall F, On the Distribution of Atmospheric Polychlorinated Biphenyl Congeners between Vapor Phase, Aerosols, and Rain [J] .*Environ. Sci. Technol.* 1989, 23, 57-62

[127]Poster D L, Baker J E. Influence of submicron particles on hydrophobic organic contaminants in precipitation. 1. Concentrations and distributions of polycyclic aromatic hydrocarbons and polychlorinated biphenyls in rainwater [J]. *Environ. Sci. Technol.*1996, 30 (1):341-348

[128]李春雷, 麦碧娴, 郝永梅, 等. 珠江三角洲空气中多氯联苯污染的区域背景研究[J]. 中国环境科学, 2004, 24(4): 501-504

[129]孟庆昱, 毕新慧, 储少岗, 等. 污染区大气中多氯联苯的表征与分布研究初探[J]. 环境化学, 2000, 19(6): 501-506

[130]熊幼幼, 李欣年, 徐殿斗, 等. 上海嘉定地区大气颗粒物中有机卤素污染物的测 [J]. 核化学与放射化学, 2006, 28(3):139-145

[131]李欣年, 熊幼幼, 徐殿斗, 等. 上海市大气环境中有机卤素污染物的来源及分布规律 [J].环境科学, 2007, 28(3): 466-471

致谢

首先我要衷心感谢导师胡友彪教授。承蒙胡老师的亲切关怀和精心指导，虽然有繁忙的工作，仍抽出时间给予我学习和工作的悉心指导。特别是给我提供了去北京中科院高能所核分析室进行项目研究的机会，使我从中获益不浅。胡老师严谨朴实的治学作风和为学生负责的工作态度给我留下了深刻的印象，并将永远鞭策着我前进。

衷心感谢副导师徐殿斗副研究员。在北京中科院高能所核分析室做课题研究期间，徐老师不仅在科研方面给予我悉心指导，而且在生活方面照顾周到。他不仅教给我科研工作者应具备的知识和技能，更教给我做人的良好品德。他思维敏捷，治学严谨，孜孜不倦的创新进取精神，都使我深受其惠。正是在他的帮助与鼓励下，我才能顺利完成硕士研究生期间的学习。特别感谢实验师欧阳宏老师在实验室的照顾和关心。

我要感谢同去北京的许国飞同学，实验期间得到了他的全力指导和帮助，同时他也是优秀的合作伙伴。还有同去北京的黎艳红和刘红云同学，多谢有你们的陪伴。尤其是黎艳红同学，两年的舍友，多谢有你的陪伴。

特别感谢中国原子能研究院的张永保工程师和王珂老师在中子活化分析实验中的帮助和支持。

感谢在高能所认识的朋友匡玲琳、付玉霞和罗生亮，是你们跟我一起分享着生活的快乐与忧伤。

感谢安徽理工大学的蔡升云、陈根荣、张辉和谢鸿志同学，我不在学校期间，学校的的好多事情多谢你们的帮忙，还有张晶，杨海燕，刘玉玲等同学们等在日常生活和学习中对我的帮助和关心。

最后感谢我的父母，你们永远是我最强壮的后盾！

作者简介

李淑珍，女，1982年出生，汉族，山东聊城人，主要从事持久性有机污染物的研究工作。

联系方式：lishuzhen2007@gmail.com

学习经历

1. 2002.9~2006.7 山东农业大学 环境科学 本科
2. 2006.9~2009.6 安徽理工大学 环境工程 硕士

发表论文

1.李淑珍,许国飞,胡友彪,北京地区多氯联苯的湿沉降分析[J],科技成果管理与研究,2009(5):85~88